KÜNSTLICHEN DÜNGEMITTEL

DR. S. PICK

1887

Die künstlichen Düngemittel.

Darstellung

der Fabrikation des Knochen-, Horn-, Blut-, Fleisch-Mehls, der Kalidünger, des schwefelsauren Ammoniaks, der verschiedenen Arten Superphosphate, der Poudrette u. s. f., sowie Beschreibung des natürlichen Vorkommens der concentrirten Düngemittel.

Ein Handbuch

für Fabrikanten künstlicher Düngemittel, Landwirthe, Zuckerfabrikanten, Gewerbetreibende und Kaufleute.

Von

Dr. S. Pick,

Fabriksdirector.

Mit 25 Abbildungen.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

Wien. Pest. Leipzig.

A. Hartleben's Verlag.

1887.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort zur ersten Auflage.

Der vorliegende Band behandelt einen der jüngsten, aber auch zugleich umfangreichsten und wichtigsten Zweige chemischer Industrie. Obwohl kaum drei Decennien alt und bereits heute von einer Bedeutung, wie sie nur wenige andere chemische Gewerbe besitzen, unterliegt es keinem Zweifel, daß noch lange nicht der Culminationspunkt erreicht ist. Noch giebt es ganze Länder, in welchen, Dank der Freigiebigkeit der Natur, der Gebrauch der Kunstdünger etwas Unbekanntes ist, in anderen wieder wäre wohl die Nothwendigkeit hierfür vorhanden, aber die Abneigung gegen Neuerungen bildet ein mächtiges Hinderniß und wird es so lange bleiben, bis die unerbittlichen Naturgesetze und die Nothwendigkeit es hinwegräumen werden. Allerdings kann sich diese Opposition häufig auf Thatsachen stützen; betrachtet man dieselben aber näher, so wird man stets finden, daß ein, sei es von Seite der Fabrikanten, sei es von Seite der Consumenten begangener Fehler die Schuld an dem Ausbleiben von Erfolgen trägt. Nur wenn beide Theile rationell verfahren, dann ist auch für beide Gewinn zu erwarten, und deshalb ist der vorliegende Band auch für den Gebrauch beider berechnet. Daß der technische Theil ausführlicher behandelt ist, bedarf wohl keiner Motivirung;

doch dürfte auch der praktische Landwirth Vieles darin finden, was für ihn von Interesse ist; ich verweise dieserhalb z. B. nur auf die Untersuchung der Düngemittel.

Aus eben dem genannten Grunde konnte auch die Beschreibung der Lagerstätten von natürlich vorkommenden künstlichen Düngestoffen nicht umgangen werden, um so weniger, als der größte Theil derselben als Rohmaterial für andere Producte dient. Eben so wenig ließ sich der Gebrauch chemischer Formeln gänzlich vermeiden, doch wurde derselbe nach Möglichkeit beschränkt, wie überhaupt, der Tendenz der Chemisch-technischen Bibliothek entsprechend, der praktische Standpunkt besonders berücksichtigt wurde.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der große Aufschwung, welchen die Fabrikation der künstlichen Düngemittel in dem, seit dem Erscheinen der ersten Auflage verflossenen Zeitraum genommen hat, ist nicht ohne Einfluß auf die Ausbildung der Fabrikations- und Untersuchungsmethoden geblieben. Es sind daher in der vorliegenden Auflage verschiedene Veränderungen, Zusätze und Verbesserungen nothwendig geworden, auch Einiges gestrichen worden. So wurde u. a. von Fabrikationsmethoden die Benzinentfettung der Knochen, die Verarbeitung der Thomasschlacke, die Herstellung der Doppelsuperphosphate, von Untersuchungsarten die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung, die auf der Versammlung in Halle angenommenen Methoden der Düngeruntersuchung neu aufgenommen, die Beschreibung der Fabrikation des schwefelsauren Ammoniaks und des Staßfurter Kalilagers, der wachsenden Wichtigkeit dieser beiden Stoffe entsprechend, wesentlich erweitert. Dem auch in der ersten Auflage eingenommenen praktischen Standpunkte glaube ich dabei treu geblieben zu sein.

Der Verfasser.

Inhalt.

Die

künstlichen Düngemittel.

Zweite Auflage.

Einleitung.

Man wird sich schwerlich einer irrigen Behauptung schuldig machen, wenn man den Ackerbau als das conservativste Gewerbe bezeichnet. Nicht allein auf politischem Gebiete recrutirt sich das Gros der Anhänger der guten alten Zeit aus den Landwirthen, sondern auch gewerblicher Fortschritt ist in keinem Zweige menschlicher Thätigkeit so kräftigem Widerstand begegnet, wie auf dem in Rede stehenden Gebiete. Es ist nicht schwer, die Ursache für diese Thatsache anzugeben; kein Stand ist so an die von den Vätern ererbte Scholle gefesselt als der der Landwirthe — ein Umstand, der die Ehrfurcht vor Ererbtem und die Scheu, daran zu tasten, zur Genüge erklärt; in der Abhängigkeit von den Kräften der Natur, denen man machtlos gegenübersteht, liegt der Grund für einen gewissen Fatalismus, und darin, daß nicht wie bei anderen Gewerben die Folgen einer Aenderung im Betriebe sich sofort zeigen, sondern erst frühestens nach Jahresfrist zum Vorschein kommen, und in der Unsicherheit, ob diese Folgen nicht auch auf Rechnung der Witterung zu setzen sind, die Erklärung dafür, daß all' die großen Errungenschaften unseres Jahrhunderts auf dem Gebiete der Landwirthschaft erst sehr spät zur Geltung gelangten. Kein anderer Gewerbetreibender

ist oder, richtiger gesagt, war ein so abgesagter Feind der Theorie wie der Landwirth, und erst großartige, durch sie hervorgerufene praktische Erfolge haben eine Aenderung in dieser Richtung zu Wege gebracht.

So finden wir denn die Landwirthschaft noch weit bis in dieses Jahrhundert hinein in starrer Empirie befangen, trotzdem unter den zahlreichen Epoche machenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften, welche bereits das Ende des vorigen Jahrhunderts brachte, sich viele befanden, aus denen die Landwirthschaft hätte Belehrung schöpfen können. Man blieb indessen bei der alten Ansicht, daß der Boden eine besondere pflanzenerzeugende Kraft besitze, analog der geheimnißvollen Lebenskraft, welche man dem Thier- und Pflanzenorganismus zuschrieb; man wußte, daß diese Kraft nach mehreren Ernten nachlasse oder sich ganz erschöpfe, daß sie durch Zufuhr von Mist gekräftigt werde und daß sie sich nach einer Ruhepause, der sogenannten Brache, wieder erhole; man wußte ferner, daß es gewisse Stoffe gebe, welche dieser Kraft gegenüber die Stelle einer Peitsche vertreten, wie der Mergel, kannte aber auch die auf die Dauer nachtheiligen Wirkungen desselben, denn der Ausdruck »ausgemergelt« ist ebenso alt wie das Sprichwort, daß der Mergel reiche Väter, aber arme Söhne mache. Auch hatte Schubert gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts gezeigt, daß man die Brache durch den Anbau von Klee ersetzen könne, und war für dieses Verdienst zum Ritter von Kleefeld ernannt worden, aber bald hatte sich auch dies Mittel als unzureichend erwiesen, denn nach mehrmaligem Anbau von Klee wurden die Felder kleemüde. Man wußte ferner, daß ein Feld, welches diese Beschaffenheit hatte, noch ganz gute Ernten von Getreide geben konnte, und führte in Folge dessen die

Wechselwirthschaft ein, bei welcher die Felder in einem regelmäßigen Turnus mit verschiedenen Pflanzengattungen bebaut wurden. So war die Lage der Landwirthschaft, als die erste Theorie über die Nahrungsmittel der Pflanzen aufgestellt wurde, die von Einhof und Thaer herrührende Humustheorie; nach ihnen hängt die Fruchtbarkeit des Bodens eigentlich von dem Humus ab, denn »außer dem Wasser ist er es allein, was der Pflanze im Boden Nahrung giebt«. Mit dem Namen »Humus« wird ein eigenthümliches Gemenge einer Anzahl von Körpern bezeichnet, welche durch die Fäulniß und Verwesung organischer Substanzen, namentlich Vegetabilien, im Boden entstehen, und welche wohlcharakterisirte Verbindungen, wie sämmtliche organische Körper aus Kohlenstoff in Gemeinschaft mit Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, vorstellen; es sind dies die Quellsäure, Quellsatzsäure, Ulminsäure, Humussäure, das Göin und Ulmin. Dieser Humustheorie, welche anscheinend in der Fruchtbarkeit der humusreichen Erde eine große Stütze fand, trat die von Liebig aufgestellte Theorie von den mineralischen Nährstoffen der Pflanze diametral entgegen. Dieser stellte folgende Sätze auf:

»Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind anorganische oder Mineralsubstanzen.«

»Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk, Bittererde, Kali, Eisen, manche bedürfen Kochsalz.«

»Zwischen allen Bestandtheilen der Erde, des Wassers und der Luft, welche theilnehmen an dem Leben der Pflanze, zwischen allen Theilen der Pflanze und dem Thiere und seinen Theilen besteht ein Zusammenhang, so zwar, daß wenn in der ganzen Kette von Ursachen, welche den Ueber-

1*

gang des anorganischen Stoffes zu einem Träger der organischen Thätigkeit vermitteln, ein einziger Ring fehlt, die Pflanze oder das Thier nicht sein kann.«

»Der Mist, die Excremente der Thiere und Menschen wirken nicht durch ihre organischen Elemente auf das Pflanzenleben ein, sondern indirect durch die Producte ihres Fäulniß- und Verwesungsprocesses, in Folge also des Ueberganges ihres Kohlenstoffes in Kohlensäure und ihres Stickstoffes in Ammoniak (oder Salpetersäure). Der organische Dünger, welcher aus Theilen oder Ueberresten von Thieren besteht, läßt sich demnach ersetzen durch die anorganischen Verbindungen, in welche er im Boden zerfällt.«

Liebig's Theorie widersprach vollständig den bis dahin geltenden Ansichten, und doch zeigten schon einfache Vegetationsversuche, welche in ausgeglühten, von jeder organischen Substanz freien Mischungen oder in Wasser, nur unter Zusatz der mineralischen Nährstoffe, angestellt wurden, die Richtigkeit seiner Behauptungen. Schon vor Liebig hatte man künstliche Düngemittel, allerdings nur in bescheidenem Maße, angewandt; man kannte die fruchtbaren Wirkungen der Knochen und des Guanos, schrieb aber dieselben dem Gehalt an organischer und deshalb humusbildender Substanz zu, während nach Liebig's Theorie deren anorganische Bestandtheile zum mindesten von derselben Bedeutung und Wirkung sind. Diese Verschiedenheit in der Auffassung charakterisirt den Unterschied zwischen der Liebig'schen und der Humustheorie, und mag auch von der ersteren, wie dies ja so häufig bei den wichtigsten Forschungen geschieht, in mancher Richtung des Guten zu viel gethan worden und mancher Irrthum unterlaufen sein, so steht doch fest, daß mit Liebig eine neue Epoche in der gesammten Landwirthschaft begonnen hat und die Auf-

stellung seiner Theorie und die Ergründung der Naturgesetze des Feldbaues in volkswirthschaftlicher Beziehung die wichtigste Erscheinung dieses Jahrhunderts sind. Eine kurze Betrachtung über die Nahrungsmittel der Pflanze, die für das Verständniß der Anwendung von Kunstdünger überhaupt nothwendig ist, sowie die sich daraus ergebenden Folgerungen für den Ackerbau werden diese anscheinend übertriebene Behauptung rechtfertigen.

Einer der tiefgreifendsten Unterschiede zwischen Thier- und Pflanzenreich besteht in der Nahrung. Während das Thier ausschließlich auf Stoffe organischen Ursprunges, also des Pflanzen- oder des Thierreiches, angewiesen ist und anorganische nur in der Form der Aschenbestandtheile seiner Nahrung zu sich nimmt, ist es ausschließlich die anorganische Welt, welche der Pflanze die Mittel zu ihrem Wachsthum und ihrer Erhaltung liefert. Es war zuerst Ingenhouß, welcher auf die Zerlegung der Kohlensäure durch die Pflanzen im Jahre 1779 aufmerksam machte, aber erst Th. de Saussure bewies, daß der gesammte Kohlenstoff der Pflanzen, der in derselben die mannigfachste Form annimmt, wie Stärke, Zucker, Cellulose, Eiweiß, Alkaloide, ätherische Oele u. s. f., aus der Kohlensäure der Luft stammt. Sonderbarer Weise behauptete er dies nur für die wild wachsenden Pflanzen; bei dem intensiveren Ackerbau glaubte er die Nothwendigkeit einer concentrirten Nahrung annehmen zu müssen, und sah als solche die löslichen Humussubstanzen an. Das Irrthümliche des letzteren Theiles ist heute längst erwiesen; es besteht kein Zweifel darüber und wird solcher von keiner Seite erhoben, so getheilt auch sonst die Ansichten auf dem Gebiete der Agriculturchemie sein mögen, daß der Kohlenstoff ausschließlich aus der Kohlensäure stammt, die ent-

weder durch die Blätter oder durch die Wurzeln aufgenommen, aber ausschließlich in den Blättern zerlegt wird, da neben einem gewissen Wärmegrad auch das Licht zu dieser Zersetzung unbedingt nothwendig ist. Mit der Entdeckung Ingenhouß' war auch das Schlußglied für den Kreislauf des Kohlenstoffes in der Natur gefunden. Der thierische Organismus zerlegt die aufgenommenen complicirteren organischen Verbindungen in einfachere, speciell in Kohlensäure und würde dadurch schließlich die Luft zum Einathmen untauglich werden, stellten nicht die Vegetabilien durch ihre Aufnahme und Zerlegung der Kohlensäure das Gleichgewicht wieder her. Auf diese Weise erklärt sich der gleichmäßige, nur äußerst geringen Schwankungen unterworfene Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure; er beträgt nur 4·15 Theile in 10.000 Theilen Luft, die in dem Boden enthaltene Luft ist jedoch ungleich reicher, da die in ihm enthaltenen humosen Bestandtheile durch ihre beständige Zersetzung bedeutende Mengen Kohlensäure entwickeln.

Neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten nun viele pflanzliche Producte, darunter besonders die wichtige Classe der Eiweißkörper (Albuminate) auch Stickstoff. Es ist lange Zeit ein Punkt lebhaften Streites gewesen, ob die Pflanzen im Stande wären, gleich der Kohlensäure, den Stickstoff der atmosphärischen Luft zu assimiliren. Der Streit darf jetzt als entschieden angesehen werden, und zwar in einer Weise, die beiden streitenden Parteien recht giebt. Den Stickstoff als solchen aus der Luft zu absorbiren und in organische Substanz umzuwandeln, sind die Pflanzen allerdings nicht im Stande, wohl aber bilden sich bei jeder Verdunstung des Wassers, also auch bei der im Boden vorgehenden, geringe Mengen

salpetrigsauren Ammoniaks, welche, da eine Verdunstung im Boden beständig stattfindet, sich zu größeren Mengen summiren und der Pflanze als Nahrungsmittel dienen. Allerdings nicht direct, sondern in der Form von Salpetersäure, in welche die Ammoniakverbindungen durch Oxydation leicht überzuführen sind; es steht dies im Allgemeinen, d. h. daß der Stickstoff überhaupt und in der Form von Salpetersäure von den Pflanzen absorbirt wird, nicht positiv fest, doch ist es höchst wahrscheinlich, wenigstens in Betreff der Wurzel. Die Blätter können auch direct das Ammoniak als solches absorbiren und da die Luft auch, allerdings nur sehr geringe Mengen, Ammoniak enthält — in einer Million Gewichtstheile Luft nur $^1/_3$ Gewichtstheil Ammoniak — so ist eine zweite Stickstoffquelle gegeben. Größer als der Ammoniakgehalt der Luft ist der des Regens, insbesondere des Gewitterregens, welcher den gesammten Ammoniakgehalt der Luft mit zur Erde führt. Trotzdem genügt der auf diese Weise den Pflanzen zugeführte Stickstoff für eine reichliche Vegetation nicht und wir müssen, wollen wir eine solche erzielen, dem Boden Stickstoff in Form von Ammoniak- oder Salpetersäure-Verbindungen zuführen, falls nicht im Boden selbst organische, stickstoffhältige Substanzen vorhanden sind, welche durch ihre Verwesung Ammoniak entwickeln.

Für den zur Bildung der Pflanzentheile nothwendigen Wasserstoff eine Quelle zu finden, ist nicht schwer; der Wasserdampf der Luft und das Wasser, welches vermittelst der Wurzeln in die Pflanze gelangt, liefern genügende Mengen davon.

Neben diesen atmosphärischen Nahrungsmitteln der Pflanzen sind nun auch nicht flüchtige, mineralische nothwendig, welche nur durch die Wurzel Aufnahme finden und

auf deren Bedeutung aufmerksam gemacht zu haben, eben das Verdienst Liebig's bildet. Zahlreiche Aschenanalysen hatten in ihm die Hypothese wachgerufen, daß die bei jeder Pflanze wiederkehrenden anorganischen Bestandtheile unbedingt für deren Ernährung nothwendig sein müßten und daß kein Zufall deren stetes Vorkommen sei. Unter den, oben in den Liebig'schen Thesen enthaltenen Stoffen sind es insbesondere die Phosphorsäure und das Kali, welche den größten Theil der Asche ausmachen und welche deshalb in Betracht kommen, weil sie nicht in jedem Boden in der für die Vegetation nothwendigen Menge vorkommen, wie dies bei den übrigen Stoffen der Fall ist. Ueberdies unterscheiden sie sich von diesen durch ein eigenthümliches Verhalten gegen den Boden, das sie mit den Ammoniaksalzen theilen. Läßt man nämlich eine verdünnte Lösung einer dieser drei Stoffe oder deren Verbindungen durch eine Schicht Ackererde laufen, so findet sich im Filtrat nichts von ihnen vor, sie sind absorbirt worden, während ein Austausch des Stoffes, mit dem sie in Verbindung waren, stattgefunden hat, und zwar mit einem anderen in dieselbe Gattung gehörigen. Hat man z. B. eine Lösung von schwefelsaurem Kali eine Schicht Erde passiren lassen, so wird das Filtrat kein Kali mehr enthalten, wohl aber Schwefelsäure an eine andere Basis, z. B. Kalk, gebunden. Selbstverständlich hat dieses Absorptionsvermögen des Bodens gewisse Grenzen; hat er genügend Stoff absorbirt und ist er mit ihnen gesättigt, so wird von einer frischen Lösung nichts mehr aufgenommen, sondern in den Untergrund sinken. Es sind ferner die durch Absorption festgehaltenen Stoffe durchaus nicht fest gebunden, sondern können durch reichliche Wassermengen wieder ausgewaschen, respective in die unteren Schichten des Bodens geführt werden. Diese Löslichkeit der absorbirten Stoffe wird durch einen

Gehalt des Wassers an gewissen Salzen erhöht. Hierher gehört vor Allem das Kochsalz, auch der Gyps und der Natron- (Chili-) Salpeter, und da, um von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen zu werden, die Stoffe in Wasser gelöst sein müssen, so können die genannten Salze auch als indirecte Düngemittel angesehen werden. Abhängig ist die Größe der absorbirenden Kraft von dem Gehalte des Bodens an wasserhältiger Kieselsäure und Humus; je größer der Gehalt daran, desto größer das Absorptionsvermögen; wird die Ackererde geglüht, so geht damit die Fähigkeit, Stoffe zu absorbiren, verloren, man kann aus einem schwach geglühten Boden eine große Menge von vorher gebundenen Pflanzennährstoffen mit Wasser ausziehen; hierauf gründet sich das Brennen des Bodens, das unter Umständen von der besten Wirkung sein kann. Die Absorptionserscheinungen des Bodens, die übrigens jetzt nur auf chemische Processe zurückgeführt werden, während man früher auch mechanische annahm, sind für die Anwendung der Düngemittel, überhaupt für den Pflanzenbau, von der größten Wichtigkeit. Unter Einwirkung von Luft und Wasser findet eine fortwährende Verwitterung der Bodenbestandtheile und Ueberführung in den löslichen Zustand statt, der für die Pflanzen ohne jede Wirkung wäre, wenn er von starker Feuchtigkeit sofort in den Untergrund geführt würde. Die absorbirende Kraft des Bodens jedoch hält die für den Pflanzenwuchs nothwendigen Bestandtheile in der oberen Bodenschichte fest bis zur Sättigung, so daß diesem nur der Ueberschuß verloren geht, der dann dem Untergrunde zugute kommt; dasselbe ist bei reichlicher Düngung der Fall. Dieser in den Untergrund gegangene Ueberschuß läßt sich dann diesem durch Pflanzen, welche in ihm wurzeln, von Zeit zu Zeit entziehen. Es beruht ferner darauf die Thatsache, daß die Drainirung, die

künstliche Entwässerung feuchter Aecker, diesen wohl das überflüssige Wasser, nicht aber mit diesem die Nährstoffe entzieht. Weiter ist je nach der absorbirenden Kraft des Bodens die Art der Düngung einzurichten; ein sandiger Boden, der nur, wie wir gesehen, schwach absorbirend wirkt, erfordert eine öftere, aber schwächere Düngung, weil eine stärkere schnell in den Untergrund versinken würde, während einem thonigen Boden eine reichlichere Düngung zuträglich ist, die noch durch mechanische Mittel, wie sorgfältige Bestellung, Frieren u. s. f. unterstützt werden muß.

Außer dieser chemischen Eigenthümlichkeit des Bodens besitzt er noch gewisse physikalische. Wie alle pulverförmigen Körper ist er im Stande, Dämpfe in seinen Zwischenräumen zu verdichten. Auch diese Eigenschaft ist für den Pflanzenwuchs von großer Wichtigkeit, denn auf diese Weise wird der Pflanze bei anhaltender Trockenheit der in der Luft enthaltene Wasserdampf zugänglich gemacht, indem er vom Boden verdichtet und dann von der Wurzel aufgenommen wird.

So verschieden wie die absorbirende Kraft, ist auch die chemische Zusammensetzung und das sonstige physikalische Verhalten der einzelnen Bodenarten. Beides richtet sich gänzlich nach ihrer Entstehungsweise. Der Boden ist nämlich das Product einer ganzen Anzahl von chemischen und mechanischen Processen, vermittelst welcher er sich aus den Gesteinen gebildet hat. Durch die Einwirkung der Luft, beziehungsweise ihres Sauerstoffgehaltes, der Feuchtigkeit, durch die von den Temperaturveränderungen bewirkte Auseinanderdehnung und wiederum folgende Zusammenziehung durch das Eindringen von Feuchtigkeit in die entstandenen Ritze u. dgl., durch alle diese Processe, welche man mit dem Namen der »Verwitterung« zusammenfaßt, werden auch die härtesten und scheinbar widerstandsfähigsten Gesteine

angegriffen und in Theile zerlegt. Mechanische Processe, insbesondere Fortführung vermittelst Wasser, folgen dann, und so finden wir schließlich den Erdboden aus den Verwitterungsproducten der Gesteine gebildet, welche je nach der Natur dieser und den Processen, welche zu ihrer Bildung führten, verschieden sein müssen. Trotzdem aber, oder vielmehr gerade in Folge der mannigfachen Veränderungen der Gesteine ist eine gewisse Vertheilung ihrer chemischen Bestandtheile vor sich gegangen, und gerade diesem Umstande ist es zu danken, daß sich in jedem Boden die verschiedenen von den Pflanzen aufgenommenen Stoffe, wenn auch in verschiedenen Mengen vorfinden. Ein Blick auf die nachstehenden Analysen der gewöhnlichsten Gesteinssorten zeigt, daß sie die in Rede stehenden Stoffe in so reichlichem Maße enthalten, daß ihr Uebergang in den Boden durch Verwitterung und Verschlämmung ohne Weiteres deutlich wird.

	Granit 1.	Granit 2.	Gneis 1.	Gneis 2.	Glimmerschiefer	Porphyr	Trachyt
Kieselsäure .	72·6	68·6	67·3	74·5	79·5	75·2	64·2
Thonerde .	15·6	14·4	16·1	15·2	13·4	10·9	17·0
Eisenoxydul .	1·5	5·0	4·5	1·9	3·9	3·2	6·7
Kalk . . .	1·3	3·9	3·9	1·1	0·7	0·5	0·5
Magnesia .	0·3	0·4	1·5	0·6	1 0	0·4	0·2
Kali . . .	5·0	2·8	5·1	4·6	4·7	4·1	4·3
Natron . .	2·3	3·4	3·0	2·9	0·4	4·0	5·1
Wasser . .	0·8	1·1	0·4	—	0·8	0·7	1·0

	Syenit	Diorit	Hyperit	Melaphyr	Dolerit 1.	Dolerit 2.	Basalt
Kieselsäure .	85·1	54·7	50·0	59·2	51·8	48·2	44·9
Thonerde .	17·7	15·7	16·0	15·1	14·2	10·2	17·6

	Syenit	Diorit	Hyperit	Melaphyr	Dolerit 1.	Dolerit 2.	Basalt
Eisenoxydul .	8·3	8·1	7·0	14·7	16·0	13·0	15·1
Kalk . . .	5·8	7·8	14·5	4·7	7·9	14·6	12·8
Magnesia .	2·1	5·9	10·1	1·5	4·7	7·4	9·7
Kali	3·2	3·8	0·6	1·7	1·5	3·7	0·9
Natron . .	3·0	2·9	1·7	3·0	3·7	1·0	0·2
Wasser . .	1·3	1·9	1·5	1·6	0·8	1·9	0·6

Betrachtet man diese Tabelle genauer, so muß es überraschen, daß der wichtigste Nährstoff fehlt, der trotzdem in jedem Boden enthalten ist, nämlich die Phosphorsäure. Und in der That wußte man bis zum Jahre 1847 nicht, aus welcher Quelle die in keinem Boden fehlende Phosphorsäure — schon die Thatsache des überall, selbst auf kahlem Felsen sich findenden Pflanzenwuchses beweist dies — stammt. Da fand Fownes zuerst in der Porzellanerde von Dortmoor, welche durch Verwitterung des Feldspathes entstanden ist, deutliche Spuren von Phosphorsäure, und später gleichfalls in Lava, Trachyt, Basalt, Felsarten, die bis dahin für vollkommen phosphorsäurefrei gehalten waren. Mit der größeren Aufmerksamkeit, die man diesem Gegenstande schenkte, wuchs die Anzahl derselben; auch die Vervollkommnung der analytischen Methoden trug das ihrige dazu bei. Man fand also

im Granulit	0·63	Prozent	Phosphorsäure
» Granit	0·58	»	»
» Granitsand	0·68	»	»
» » (tiefere Schichte)	0·42	»	»
» Gneis	0·78	»	»
» Gneissand	Spuren		
» Feldspath	1·70	»	»

im Basalt	1·11	Prozent	Phosphorsäure
» Melaphyr	0·30	»	»
» Syenit	0·18	»	»
» Gneis	0·25	»	»
» Felsit	0·21	»	»
» Thonsteinporphyr	0·43	»	»

So anscheinend gering dieser Gehalt ist, so ist er hinreichend für die Erklärung des Ursprunges der Phosphorsäure in der Ackererde, da selbst sehr fruchtbare Bodenarten nur 0·1 Prozent davon enthalten.

Das von der Phosphorsäure Gesagte gilt auch von der Schwefelsäure, die sich ebenfalls in jedem Boden findet und finden muß, da ohne sie, beziehungsweise ohne Schwefel, die Bildung von Eiweißstoffen nicht möglich ist. Auch der Gehalt der Gesteinsarten an Schwefelsäure wurde übersehen, bis Mitscherlich solche im Granit fand, und Struve zeigte, daß man aus Phonolithen, Porphyr, Gneis, Granit durch Behandlung mit kohlensäurehältigem Wasser unter hohem Druck schwefelsaures Kali oder Natron ausziehen könne. Außerdem allerdings läßt sich ihr Ursprung auch durch die in den krystallinischen Gesteinen vorkommenden schwefelhaltigen Erzgänge erklären, namentlich durch das Vorkommen von Schwefelkies; durch Oxydation bildet sich Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, welche sich leicht durch Quellen und Grundwasser auf weite Strecken verbreiten.

Betrachtet man weiter die Tabelle, so wird aus derselben ersichtlich, weshalb der Boden zum größten Theile aus Sand und Thon besteht. Der große Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Stoffen schon in ihren physikalischen Eigenschaften besteht, läßt sich auf die Art ihrer Entstehung zurückführen; der feinpulverige Thon ist als das Product chemischer Processe zu betrachten, als das Product der

Einwirkung der Atmosphäre auf die Feldspathe, während der Sand mehr mechanischen Processen, der Auflösung des die Sandkörner verbindenden Mittels seine Entstehung verdankt. Die physikalischen Eigenschaften dieser beiden Stoffe, aus denen der Boden zum größten Theile besteht, sind für dessen geringere oder größere Fruchtbarkeit, überhaupt für den ganzen Pflanzenwuchs von der größten Bedeutung. Die feineren Thontheile setzen sich dicht zusammen und bilden im nassen Zustande einen zähen Teig, welcher dem Eindringen der zu seiner Aufschließung nothwendigen atmosphärischen Einflüsse, ebenso dem Eindringen der Wurzeln Hindernisse entgegengesetzt; beim Austrocknen zieht er sich stark zusammen, wodurch Risse und Sprünge entstehen, die die Pflanzenwurzeln zerreißen und die Vegetation vernichten. Da dem Thon jedoch die feinen Zwischenräume fehlen, vermöge welcher beim Austrocknen der obersten Schichte ein Nachsteigen des Wassers aus den unteren erfolgt und so ein Austrocknen auch der tieferen Bodenschichten ermöglicht ist, so können bei Thonböden die oberen Schichten vollständig trocken, die unteren dagegen noch ganz naß sein. Etwas Aehnliches ist bezüglich seiner Erwärmung der Fall; in Allem bildet er den Gegensatz des Sandes. Dieser ist leicht, gestattet dem Wasser und der Luft, auch den Wurzeln ohne Schwierigkeit Zutritt, nimmt vermöge seiner lockeren Beschaffenheit weniger Wasser auf und läßt das aufgenommene ebenso leicht wieder verdunsten. Nach Schübler nehmen 100 Gewichtstheile

Quarzsand	25	Theile
Ackererde (Lehmboden)	52	»
Grauer Thon	70	»
Humus	180	»

Wasser auf, während von 100 Theilen absorbirten Wassers verdunsten innerhalb 4 Stunden bei 15 Grad R.

aus Quarzsand	. . . . . . 88·4	Theile
» Ackererde	. . . . . . 32·0	»
» grauem Thon	. . . . 31·9	»
» Humus	. . . . ·20·5	»

Eine entsprechende Mischung dieser beiden hauptsächlichsten Bodenbestandtheile ist daher für die Fruchtbarkeit eines Bodens von derselben Wichtigkeit, als seine chemische Beschaffenheit, und die Anwendung von mechanischen Mitteln zu seiner Verbesserung ist von derselben Wichtigkeit, wie die von chemischen. Dahin gehört zunächst das Pflügen, durch welches der Zutritt der Atmosphärilien und die Verwitterung, also die Ueberführung der unlöslichen Nährstoffe in den löslichen Zustand gefördert wird — ein Ziel, welches unter Umständen, nämlich bei schweren Böden, auch durch das Brennen bewirkt wird. Das Drainiren, d. h. die Ableitung des überflüssigen Wassers, welches schließlich einen Boden in ganz unfruchtbaren Moorboden verwandeln kann, hat schließlich denselben Zweck. Der Gegensatz davon, nämlich zu große Trockenheit, ist ebenfalls von Uebel, denn da die Nährstoffe zu ihrer Wirkung in Lösung sein müssen, so kann der fruchtbarste Boden bei anhaltender Trockenheit seine Thätigkeit nicht äußern; dem wird durch Berieselungsanlagen abgeholfen, durch welche man nach Belieben Wasser über Ackerstrecken leiten kann und welche außerdem noch den Vortheil bieten, daß die in dem Wasser nie fehlenden aufgeschwemmten Stoffe ebenfalls dem Acker zugute kommen; ist es ja eine bekannte Thatsache, daß der in den Teichen sich absetzende Schlamm, welcher nichts Anderes ist als die aus dem Wasser sich absetzenden, bis dahin suspendirten

Stoffe, eine außerordentlich düngende Kraft besitzt. Es werden nunmehr die befruchtenden Wirkungen des Humus klar werden, die er neben den bereits oben erwähnten chemischen Eigenschaften besitzt. Durch die dunklere Farbe, die er dem Boden verleiht, ist er empfänglicher für die Bestrahlung und seine wärmehaltende Kraft wird größer; dasselbe ist mit der wasserhaltenden Kraft der Fall, während er gleichzeitig durch seine stete Zersetzung den Boden lockerer und poröser macht.

Kehren wir nun wieder zu der Zusammensetzung der Gesteinsarten zurück, welche die Basis für die Bildung des Erdbodens abgegeben haben und deren Zusammensetzung sich in den Ursprungsgesteinen wiederspiegelt, so finden wir die übrigen Aschenbestandtheile der Pflanze in ihnen in genügender Menge vertreten. Selbst das Kali, welches in der Pflanzenasche eine so bedeutende Rolle spielt, ist in den Gesteinen in so reichlicher Menge vorhanden, daß man füglich sich darüber wundern könnte, daß überhaupt ein Erschöpfen stattfindet und neue Zufuhren von Kali nothwendig macht. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß nicht das Vorhandensein eines Nährstoffes im Boden denselben fruchtbar macht, sondern die Form seines Vorhandenseins, und daß ein Boden sehr schlecht sein kann, wenn er auch nach der chemischen Analyse große Mengen von Nährstoffen besitzt. Ist also einmal einem Boden die vorhandene Menge löslicher Kalisalze entzogen, ohne ihm in derselben Form wiedergegeben worden zu sein, so muß erst eine weitere Verwitterung der ihn zusammensetzenden Gesteinsarten stattfinden, bevor er wieder ertragfähig wird, etwas, was nur äußerst langsam vor sich geht.

Wir sind auf diese Weise wiederum zu den Lehren Liebig's zurückgekehrt; wir haben gesehen, daß, während die

Atmosphäre ein unerschöpfliches Reservoir von Nahrungsstoffen für den organischen Aufbau der Pflanzen enthält, welches sich der Einwirkung der Menschen vollständig entzieht, mit dem Boden, der das Material für die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen hergiebt, dasselbe nicht der Fall ist.

Jede Ernte entzieht dem Boden Mineralstoffe, und mag deren Menge im Verhältniß zu der im Boden befindlichen auch noch so gering erscheinen, es läßt sich diese Entziehung auf die Dauer ohne Wiederersatz nicht ausführen. Für diesen Zweck die Anwendung künstlicher Düngestoffe empfohlen und begründet zu haben, ist Liebig's Verdienst. Allerdings läßt sich auch eine rationelle Bewirthschaftung ohne Kunstdünger denken. Der erste Fall wäre der, daß eine kleine Familie all' dasjenige, was sie zu ihrem Lebensunterhalte braucht, sich selbst auf ihrem Acker zieht, und die Excremente dem Boden zurückgiebt; es bleibt dadurch stets dieselbe Menge Aschenbestandtheile dem Boden erhalten. Oder ein Landwirth besäße einen gewissen Theil seiner Ländereien in der Form von Wiesen, welche durch Berieselungen, Ueberschwemmungen oder dgl. ohne jede weitere Düngung Heu und anderes Viehfutter producirten; durch diese könnte der Landwirth in den Stand gesetzt sein, die Ernte seiner übrigen Felder zu verkaufen, ohne Düngemittel einkaufen zu müssen, da er das Heu seiner fruchtbaren Wiesen durch einen angemessenen Viehstand in Mist verwandeln und in dieser Form den anderen Feldern die entzogenen Mineralbestandtheile wiedergeben könnte. Der dritte Fall wäre der, daß ein Landwirth, anstatt fruchtbare Wiesen zu haben, Futtermittel in genügender Quantität kauft und die Aschenbestandtheile derselben ebenfalls in der Form von Mist durch einen Viehstand den Aeckern,

deren Ernten er verkauft hat, wiedergäbe. Der letztere Fall wird noch der häufigere unter den dreien sein; daß indessen Liebig's Vorschläge in der That einem tiefgefühlten Bedürfnisse abgeholfen haben und daß seine Theorie im Wesentlichen richtig ist, das beweist das Aufblühen einer Industrie von so riesigem Umfange, wie es heute die Fabrikation von künstlichen Düngemitteln ist.

Erwägt man die ungeheuren Summen, welche alljährlich — abgesehen von Peru-Guano — von den Landwirthen für diesen Zweck ausgegeben werden, so wird sich Jeder, er mag in noch so großen Vorurtheilen gegen die Liebig'sche Lehre befangen sein, sagen müssen, es wäre dies auf die Dauer nicht möglich, hätten nicht die Landwirthe entsprechende Vortheile davon. Und ist nicht schon der eine Vortheil von nicht abzuschätzender Bedeutung, daß der Landwirth sich nunmehr frei bewegen kann, daß er nicht mehr abhängig ist von den Gesetzen der Fruchtfolge und von der Höhe seines Viehstandes? Selbst der eben erwähnte dritte Fall, in welchem die Anwendung concentrirter Düngemittel nicht nothwendig wäre, bietet eine Menge Schwierigkeiten dar. Die Vergrößerung des Viehstandes, um die nothwendige Menge Mist zu produciren, ist oft nicht ausführbar; die Futtermittel, welche den in den Ernten entzogenen Ausfall an Mineralstoffen decken sollen, führen in der Regel einen Ueberschuß von Stickstoff, nicht aber die nothwendige Menge von Phosphorsäure zu. Die Futtermittel selbst sind oft schwer zu beschaffen und dazu kommt noch das volkswirthschaftliche Moment, daß diese Futtermittel meistens einheimische Producte sind und durch sie wohl das Deficit einer Wirthschaft an Mineralbestandtheilen gedeckt wird, dafür aber an einer anderen Stelle ein solches entsteht. Ganz anders verhält es sich, wenn der

Landwirth künstliche Düngemittel kauft. Er wird dadurch im Viehstand, resp. der Mistproduction unabhängig; er kann unter den Düngemitteln dasjenige sich auswählen, welches gerade seinem Bedürfnisse entspricht, ohne sich an eine gewisse Fruchtfolge halten zu müssen; will er Getreide hintereinander bauen, so wird er Phosphate kaufen, bei Hackfrüchten Kalisalze u. s. f.; er kann jedes Düngemittel in concentrirter Form erhalten, so daß er dessen Wirkung controliren kann, und zwar aus Quellen, welche ihm nützen, ohne deshalb dem Gemeinwohl zu schaden; er kann viel intensiver wirthschaften, überhaupt kann er jetzt sein, allerdings stets noch natürlichen Einflüssen unterworfenes Geschäft nach kaufmännischen Grundsätzen betreiben.

Betrachten wir jetzt zunächst die drei Stoffe, welche die hauptsächlichsten der Mineral-Pflanzennährstoffe sind, bevor wir zu der Fabrikation der Düngemittel, welche sie enthalten, übergehen.

Die Kaliumverbindungen sind die Verbindungen eines Metalles, des Kaliums, des leichtesten, das es überhaupt giebt, das auf Wasser schwimmt und mit solcher Energie dabei das Wasser in seine beiden Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt, daß der erstere sich entzündet und mit der den Kaliumverbindungen eigenthümlichen violetten Farbe verbrennt; in dem Wasser findet sich dann das Kali, die Verbindung des Kaliums mit dem Sauerstoff. Sie hat stark laugenhafte Eigenschaften und bildet durch Vereinigung mit Säuren salzartige Verbindungen, welche zum Theile Gegenstand großartiger Industrien sind. Dahin gehört z. B. das kohlensaure Kali oder die Potasche, welche früher ausschließlich aus der Asche verbrannter Bäume und erst seit kurzer Zeit noch auf verschiedene andere Weise hergestellt wird; ferner der Salpeter, im Gegensatz zu dem bekannten

Natronsalpeter (Chilisalpeter) Kalisalpeter genannt, das chromsaure Kali, durch seine färbenden Eigenschaften bekannt, ebenso das Blutlaugensalz (Eisencyankalium). All' die zahlreichen Verbindungen haben das gemeinschaftlich, daß sie in Wasser löslich sind und die farblose Spiritusflamme violett färben; unlöslich oder, richtiger gesagt, schwer löslich ist außer der Doppelverbindung des Chlorkaliums mit dem Platinchlorid die mit der Weinsäure, der Weinstein.

Der Stickstoff stellt eines der indifferentesten, man kann wohl sagen das indifferenteste Gas dar; es ist vollständig geruch-, geschmack- und farblos, unterhält weder Athmung noch Verbrennung, ist auch selbst nicht brennbar und geht nur mit wenigen Elementen directe Verbindungen ein. Es bildet dem Raume nach $^4/_5$ der Atmosphäre und dient, selbst eben vollständig indifferent, zur Verdünnung des sonst auf die Organismen zu energisch wirkenden Sauerstoffes; hingegen bildet er auf indirectem Wege eine Reihe von Verbindungen, welche meistens durch sehr charakteristische Eigenschaften ausgezeichnet sind. Für unseren Zweck kommen die Verbindungen mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff in Betracht, welche merkwürdiger Weise gänzlich entgegengesetzte Eigenschaften zeigen. Während nämlich die Verbindung des Stickstoffes mit dem Wasserstoff in wässeriger Lösung stark laugenhafte Eigenschaften zeigt, welche vollständig an die des Kaliums mit dem Sauerstoff erinnern, bildet der Stickstoff durch Verbindung mit dem Sauerstoff eine Reihe von Körpern, welche stark saure Eigenschaften besitzen. Die Verbindung des Stickstoffes mit dem Wasserstoff ist das Ammoniakgas, ein eigenthümlich stechend riechendes Gas, welches durch starken Druck oder große Kälte zu einer Flüssigkeit condensirt

werden kann. Es ist in Wasser sehr reichlich löslich, wird sogar von demselben mit Begierde unter starker Wärmeentwickelung verschluckt und bildet eine ätzende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, von demselben Geruche wie das Gas. Die Löslichkeit sinkt mit der Erhöhung der Temperatur; bei 0 Grad löst 1 Gramm Wasser 0·875 Gramm Ammoniakgas oder 1148 Kbcm. auf. Das Ammoniakgas bildet sich direct aus Stickstoff und Wasserstoff, wenn man die elektrische Entladung durch ein Gemisch der beiden Gase gehen läßt. Ferner durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf salpetrigsaure oder salpetersaure Salze, und bei der Fäulniß der stickstoffhältigen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenreiches. Findet jedoch dieser Proceß unter Gegenwart von Alkalien, wie Kali, Natron oder Kalk statt, so bildet sich Salpetersäure: die Verbindung des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe. Dieselbe entsteht auch durch directe Vereinigung der beiden Elemente, wie sie in der Luft vorhanden sind, mittelst des elektrischen Funkens bei Gegenwart von Wasser. Im Großen wird die Salpetersäure durch Zersetzung der salpetersauren Salze mittelst Schwefelsäure dargestellt; man wählt dazu gewöhnlich den Chilisalpeter.

Die Salpetersäure besitzt ein außerordentlich großes Oxydationsvermögen; nicht allein Metalle werden durch sie oxydirt und — größtentheils — in salpetersaure Lösung übergeführt, auch Schwefel, Phosphor, Kohle, sowie eine Reihe organischer Körper werden durch sie angegriffen und oxydirt. Die sämmtlichen Verbindungen, welche sie mit Basen eingeht, sind in Wasser löslich.

Der dritte Pflanzennährstoff, die Phosphorsäure, stellt eine der zahlreichen Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff dar und erscheint in mehreren Modificationen.

Beim Verbrennen von Phosphor unter genügendem Luftzutritt bildet sich die gewöhnliche, wasserfreie Phosphorsäure (Phosphorpentoxyd, $P_2 O_5$) in der Gestalt weißer Wolken, bei ungenügendem Luftzutritt entsteht Phosphortrioxyd ($P_2 O_3$). Die beim Verbrennen von Phosphor erhaltene schneeige Masse zieht Wasser aus der Luft an. Durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure entsteht die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure, die dreibasische oder Orthophosphorsäure, so genannt, weil sie mit den Metalloxyden drei Reihen von Salzen zu bilden vermag, nämlich wenn M das Metall bedeutet, von folgender Zusammensetzung:

basische Salze . . . . $P O_4 M_3$
halbsaure Salze . . . $P O_4 M_2 H$
und saure Salze . . . $P O_4 M H_2$.

Diese Modification der Säure ist diejenige, welche für die Dünger-Fabrikation von Interesse ist. Ihre Verbindungen mit Kali und Natron sind in Wasser löslich und zwar alle drei Reihen von Salzen. Von den Kalk- und Magnesiasalzen jedoch, welche in der Natur und in der Dünger-Fabrikation eine bedeutende Rolle spielen, sind nur die sauren Verbindungen leicht löslich, die halbsauren schwerer, die basischen unlöslich. Das basische Kalkphosphat bildet die Hauptmasse der Knochen, der Guanoarten und Phosphorite; durch Zusatz von Schwefelsäure kann man ihm Zweidrittel seines Kalkgehaltes entziehen und es in saures Kalkphosphat überführen, eine Operation, auf der die Fabrikation von Superphosphat beruht. Basisches Magnesiumphosphat findet sich in geringen Mengen in den Knochen und Pflanzensamen, halbsaures Magnesiaphosphat in manchen Guanosorten. Für die Bestimmung der Phosphor-

säure wichtig ist die Verbindung, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Magnesia, die Ammoniaksalze enthält, mit Phosphorsäure versetzt, es bildet sich dabei ein weißes krystallinisches Pulver, Ammonium-Magnesiumphosphat (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), welche in Wasser sehr schwer, in ammoniakhältigem Wasser fast ganz unlöslich ist. Glüht man sie, so bleibt die Magnesia in Verbindung mit der zweiten Modification der Phosphorsäure zurück. Die Verbindungen mit Eisenoxyd finden sich sehr häufig in der Natur, sind jedoch nicht von constanter Zusammensetzung; sie bilden sich im Boden überall, wenn gelöste Phosphate und Eisenoxyd zusammentreffen. Das saure Phosphat, welches ebenfalls in der Superphosphat-Fabrikation eine Rolle spielt, zersetzt sich durch vieles Wasser in freie Phosphorsäure und basisches Phosphat, ebenso durch Erhitzung. Analog den Eisenphosphaten verhalten sich die Thonerdephosphate.

Erhitzt man das gewöhnliche phosphorsaure Natron, welches das halbsaure Natronsalz der gewöhnlichen Phosphorsäure darstellt, auf 240 Grad, so bildet sich das Natronsalz der zweiten Modification der Phosphorsäure, der Pyrophosphorsäure, welche eine zweibasische Säure ist, d. h. mit den Metalloxyden zwei Reihen von Salzen bildet. Diese Säure unterscheidet sich durch einige Reactionen wesentlich von der gewöhnlichen Phosphorsäure; merkwürdig ist auch, daß, während die löslichen Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure in das Blut gespritzt, ohne physiologische Wirkung sind, die der Pyrophosphorsäure tödtliche Gifte sind; weniger energisch wirken die Salze der dritten Modification, der Metaphosphorsäure. Sie bildet sich, wenn man das durch Verbrennen von Phosphor erhaltene Phosphorpentoxyd in Wasser löst oder eine Lösung von gewöhnlicher

Phosphorsäure erhitzt, bis der Rückstand weiter kein Wasser abgiebt. Die erste Lösung geht allmälig in die gewöhnliche Phosphorsäure über, rascher geschieht dies beim Erhitzen. Sie ist eine einbasische Säure, bildet also nur eine Reihe von Salzen.

Die kaliumhältigen Düngemittel.

Das Kalium gehört, wie wir oben gesehen haben, zu den verbreitetsten Stoffen; sein Vorhandensein in jeder Ackererde erklärt sich zur Genüge aus der großen Anzahl von Gesteinen, in denen es sich findet; Granit, Gneis, Porphyr, Trachyt, Syenit, Diorit, Melaphyr, Dolerit u. s. f. enthalten beträchtliche Mengen. Trotzdem sind wir auf eine andere, alleinige Quelle zur Herstellung von Kaliumdüngemitteln angewiesen, weil in den eben genannten Gesteinen das Kalium in einer Form vorkommt, aus welchen es nur durch die stärksten chemischen Agentien oder durch sehr langsam fortschreitende Verwitterung in lösliche Verbindungen übergeführt werden kann; an diesem Umstande sind bis jetzt alle Versuche, das in den Gesteinen enthaltene Kalium der Industrie und Landwirthschaft nutzbar zu machen, gescheitert — Bemühungen, welche übrigens seit der Auffindung des Staßfurter Kalisalzlagers, der oben erwähnten alleinigen jetzigen Quelle, von selbst ihr Ende gefunden haben. Allerdings giebt es außerdem noch einige andere, indessen gehören dieselben nicht hierher. Die eine, das Meer, welches zwar nur äußerst geringe Mengen

davon enthält, die sich aber dann in den Mutterlaugen der Meersalinen in gewinnungswürdiger Quantität ansammeln, dient für diesen Zweck nur in Gegenden, welche außerhalb des Leserkreises dieses Buches liegen, die anderen, die Schlempen von der Melassenbrennerei und das Waschwasser von der Wollwäsche, lassen sich zunächst auf den Ackerbau selbst zurückführen und kehren in derselben Weise auf das Feld zurück wie der Mist; werden sie aber Gegenstand einer Fabrikation, dann wird das Product, Potasche, nicht als Dünger verwendet, sondern dient wegen seiner werthvollen Form zu anderen industriellen Zwecken. Hingegen enthalten die Rückstände von diesen Fabrikationszweigen, ebenso wie die von der Blutlaugensalz-Fabrikation noch ganz bedeutende Mengen von Kalium, so daß sie an Ort und Stelle, wo keine bedeutende Fracht zu tragen ist, als Dünger sehr gute Dienste leisten. Insbesondere ist der letztere, die sogenannte Schwärze, sehr reich an Kaliumoxyd, 10—16 Prozent, sowie an anderen düngenden Stoffen, z. B. Phosphorsäure 5—10 Prozent; ist auch das erstere zum größten Theile in der Form von unlöslichem Silicat vorhanden, so wird dieses doch leicht unter dem Einfluß von Kohlensäure und Wasser im Boden zersetzt und in Lösung gebracht.

Den beiweitem größten Theil der Kalidüngemittel liefert aber das Staßfurter Lager; beschäftigt sich auch eine eigene Industrie in der dortigen Gegend mit dieser Fabrikation, so soll sie doch in Kürze hier erwähnt werden, weil deren Kenntniß für die Beurtheilung der verschiedenen Düngersorten unerläßlich ist.*)

*) Die folgende Beschreibung nach »Die Salzindustrie von Staßfurt und Umgegend« von Dr. Precht. Staßfurt, bei R. Weicke. 2. Aufl. 1885.

In Staßfurt, dem jetzigen Mittelpunkte der Salzindustrie, existirte schon seit alter Zeit ein Salinenbetrieb, welcher im vorigen Jahrhundert eine hervorragende Bedeutung erlangte. Die Saline gehörte anfangs dem Herzog von Anhalt, ging später an eine adelige Pfännerschaft über und wurde von dieser im Jahre 1796 an den preußischen Fiscus verkauft, welcher 1839 den Betrieb einstellte. Nachdem in den Dreißigerjahren an verschiedenen Punkten im Thüringer Becken südlich vom Harze Steinsalz erbohrt war, konnten sich die Salinen nicht mehr mit der Verarbeitung einer schwachen Soole begnügen, daher ließ die Regierung auch im Magdeburg-Halberstädter Becken Tiefbohrungen anstellen.

In Staßfurt wurde 1839 ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 256 Mtr. die oberste Decke des Salzgebirges erreichte. In dem Steinsalze wurde noch 325 Mtr. weiter gebohrt und alsdann die Arbeit bei einer Gesammttiefe von 581 Mtr. eingestellt, ohne das Liegende des Salzlagers erreicht zu haben. Das Resultat dieses Bohrversuches war ein ganz unerwartetes, indem man statt einer gesättigten Chlornatriumlösung eine Salzlösung mit hohem Chlormagnesium- und Kaliumgehalt erbohrte. Wenngleich das Chlormagnesium in der aus der Tiefe des Bohrloches gewonnenen Soole noch immer vorherrschte, so wurde doch die vorliegende Thatsache von Karsten und Marchand dahin gedeutet, daß nur die oberste Partie des Salzes aus leicht löslichen Magnesiasalzen bestehen könne, dagegen aber in größerer Tiefe reines Steinsalz zu erwarten sei. Da nun zu jener Zeit die bergmännische Gewinnung von Steinsalz, ganz abgesehen von der wissenschaftlichen Bedeutung der Aufschließung des erbohrten Salzlagers, von der größten Wichtigkeit war, so fühlte sich

die preußische Regierung trotz des ungünstigen Resultates des Bohrversuches bewogen, den Steinsalzbergbau in Staßfurt durch zwei Schächte zu eröffnen. Die Staßfurter Schächte — »Manteuffel« und »von der Heydt« — wurden 1852 angehauen, und in fünf Jahren 330 Mtr. bis auf das Steinsalz niedergebracht, nachdem von 256—280 Mtr. die Magnesia-Kalisalze durchörtert waren. Auch die anhaltinische Regierung sah sich durch die auf preußischer Seite erzielten günstigen Aufschlüsse bewogen, auf ihrem Gebiete in der Nähe von Staßfurt ebenfalls einen Tiefbau auf Steinsalz ins Leben zu rufen, und später traten noch die Salzbergwerke »Neu-Staßfurt« in Löderburg bei Staßfurt und Douglashall bei Westeregeln hinzu, welches letztere mit der gleichzeitig erbauten Chlorkaliumfabrik, später an eine Actiengesellschaft, »Consolidirte Alkaliwerke«, verkauft wurde. Der mit der letzteren fast zu gleicher Zeit abgeteufte Schacht Ludwig II. östlich von Staßfurt, wurde wieder verlassen, da man hier Steinsalz an Stelle der erwarteten Kalisalze antraf.

Das Salzlager des Magdeburg-Halberstädter Beckens gehört dem Buntsandstein an. Durch die Verdunstung des Meerwassers während der wärmeren Jahreszeit wurde das Chlornatrium in 8—9 Cm. starken Schichten ausgeschieden, in der kälteren Jahreszeit fand dagegen eine Abscheidung von Calciumsulfat aus dem frisch zufließenden Salzwasser statt, wodurch gut charakterisirte Jahresringe, bestehend aus Anhydrit, gebildet wurden. Die Stärke der Jahresringe beträgt durchschnittlich 7 Mm., und der Gehalt des Salzlagers an Anhydrit etwa 8%. Nimmt man an, daß die bisher noch unbekannte Mächtigkeit des Steinsalzlagers im Magdeburg-Halberstädter Becken mindestens 600 Mtr. beträgt, so müßte zur Bildung desselben ein Zeitraum von

etwa 6600 Jahren erforderlich gewesen sein. Bei dieser mächtigen Salzablagerung sammelte sich in der Mutterlauge eine große Menge leicht löslicher Kali- und Magnesiasalze an, welche, nachdem der weitere Zufluß an Chlornatrium durch Zuschlämmung der Meerenge u. dgl. unterbrochen war, durch den fortdauernden Verdunstungsproceß in verschiedener Form zur Ausscheidung gelangten. An Stelle der Anhydritschnüre traten im Steinsalz zunächst Polyhalitschnüre ($K_2 SO_4, Mg SO_4 . 2 Ca SO_4 . 2 H_2 O$) auf, nach welchen diese, etwa 60 Mtr. mächtige Steinsalzschicht die Polyhalitregion genannt wird. In der nun folgenden Ablagerung, der Kieseritregion, wurde das noch stets vorherrschende Steinsalz mit Kieserit und Carnallit verunreinigt; letzteres Salz tritt immer mehr hervor, bis das Salzgemenge schließlich in ein bauwürdiges Carnallitlager übergeht.

Der Carnallit ($KMg Cl_3$, $6 H_2O$) bildet in einer Mächtigkeit von etwa 25 Mtr. das Hangende des ganzen Salzlagers; derselbe ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, daß die Carnallitregion durchschnittlich aus 55% Carnallit, 26% Steinsalz, 17% Kieserit und 2% Anhydrit mit Thon besteht. Außerdem enthält der Carnallit Boracit in Knollen eingelagert, welcher durch Ausklauben besonders gewonnen wird. Carnallit ist in der reinsten Varietät vollkommen weiß, meistens dagegen durch organische Substanzen und Thon grau bis schwarz, oder durch Eisenoxyd in verschiedenen Nuancen roth gefärbt. Der Carnallit zerfließt an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet sich nur aus einer chlorkaliumhältigen Chlormagnesiumlösung, welche mindestens 26% Chlormagnesium enthält. Der den Carnallit stets begleitende Kieserit $MgSO_4 . H_2O$ ist amorph und durchscheinend, besitzt

ein specifisches Gewicht von 2·517, wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser trübe und geht in Bittersalz über. Die Bildung des Kieserits war durch die sehr hygroskopische Eigenschaft des in der Mutterlauge in großer Menge vorkommenden Chlormagnesiums bedingt, welches durch die wasserentziehende Wirkung die Krystallisation dieses Salzes in der gewöhnlichen Form mit 7 Molecülen Krystallwasser verhinderte. Die Carnallitbildung wurde unterbrochen durch die Ablagerung einer etwa 8 Mtr. mächtigen Salzthonschicht, welche sich theils durch Anschlämmung, theils durch Fällung von Magnesia in der concentrirten, größtentheils Chlorkalium und Chlormagnesium enthaltenden Mutterlauge niederschlug und eine schützende Decke gegen das Fortwaschen der abgeschiedenen Mutterlaugensalze bei einer späteren Ueberfluthung des Beckens bildete. Der im Wesentlichen aus drei Schichten bestehende Salzthon enthält am Liegenden vorzugsweise Calciumsulfat, in der Mitte ungebundene Magnesia und Thonerde, und am Hangenden neben Thon 40—50% Magnesiumcarbonat. Derselbe ist überlagert von einer 40—90 Mtr. mächtigen Anhydritschicht, deren Bildung mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine erneute Ueberfluthung des vom Meere für längere Zeit abgeschlossenen Salzbeckens schließen läßt. Der Anhydrit bildet durchgängig das Liegende des bunten Sandsteins, nur an einzelnen Punkten befindet sich zwischen beiden Gebirgsschichten noch ein jüngeres Steinsalzlager in wechselnder Mächtigkeit von 40—120 Mtr., welches erst nach 15jährigem Bestehen der Staßfurter Bergwerke in Neu-Staßfurt entdeckt wurde. Das jüngere Steinsalz unterscheidet sich durch die größere Reinheit wesentlich von dem älteren, da dasselbe durchschnittlich 97·5—98% Chlornatrium enthält und die aus Polyhalit bestehenden, kaum sichtbaren

Jahresringe bis zu 30 Cm. von einander entfernt liegen. Bezüglich der Bildung ist anzunehmen, daß während der Ablagerung des jüngeren Steinsalzes das Magdeburg-Halberstädter Becken im Allgemeinen trocken war und nur in den am tiefsten gelegenen Stellen eine concentrirte Chlornatriumlösung zur Krystallisation gelangte, welche sich am Rande des Beckens durch Auflösen der Polyhalitregion des älteren Steinsalzes bildete. Das locale Auftreten und das vollständige Ausgehen dieses Flötzes auf eine Entfernung von einigen 100 Metern in der Streichlinie liefert den Beweis, daß die verdunstete Chlornatriumlösung nur eine geringe Tiefe gehabt hat und sich nur in den Mulden ansammelte, wo der Anhydrit von geringer Mächtigkeit auftrat; wäre es aus einem tiefen Meerwasser auskrystallisirt, so müßte dasselbe eine weit größere Ausdehnung besitzen, als bisher nachgewiesen ist. Das jüngere Steinsalzlager wurde bisher in Neu-Staßfurt im Schacht Achenbach und in Ludwig II. angehauen.

Nach den bisherigen Aufschlüssen im Magdeburg-Halberstädter Becken war mit dieser Periode die Salzablagerung vollendet, die im Allgemeinen noch ebene Mulde füllte sich mit buntem Sandstein an, welcher dann später stellenweise von jüngeren Gebirgsschichten überdeckt wurde. In dem Zustande der ursprünglichen Ablagerung finden wir aber gegenwärtig das Salzlager nicht mehr. Eine sattelförmige Erhebung in der Richtung von Südost nach Nordwest, der sogenannte Staßfurt-Egelner Roogensteinsattel, theilt das Becken in zwei Theile, zu beiden Seiten des Sattels traten die Salzschichten aus, wurden aber im Laufe der Zeit durch die eindringenden Gewässer so weit gelöst, daß gegenwärtig die oberste Steinsalzpartie erst bei 70 Mtr. angetroffen wird. Der leicht lösliche Carnallit ist

noch in weit größerer Tiefe fortgewaschen und findet sich als bauwürdiges Lager erst bei 200 Mtr. In welchem Umfange das Kalisalzlager nach der Zerstörung des Salzthons und Anhydrits gelöst ist, läßt sich nach den bisherigen Aufschlüssen nicht genau angeben, jedenfalls ist aber die Annahme gerechtfertigt, daß der weitaus größte Theil des ursprünglich zur Ablagerung gelangten Carnallits gegenwärtig noch in unverändertem Zustande vorhanden ist. Der Lösungs- und Auslaugungsproceß durch das von oben hinzutretende Wasser ist in zwei verschiedenen Weisen erfolgt. War die Einwirkung von kurzer Dauer, so wurde aus dem Carnallit nur Chlormagnesium gelöst, und als Rückstand ergab sich ein Gemenge von Kieserit, Steinsalz und Chlorkalium, das sogenannte Hartsalz. Durch langsame, aber beschränkte Einwirkung des Wassers wurde mit dem Fortwaschen des Chlormagnesiums auch der Kieserit durch Aufnahme von Wasser leicht löslich, das Magnesiumsulfat trat mit Chlorkalium in Wechselwirkung, bildete Kalium-Magnesiumsulfat, welches sich mit dem gleichzeitig entstehenden Chlormagnesium zu Kainit vereinigte. Die erste Art der Zersetzung ist nur an wenigen Punkten in Leopoldshall und Douglashall, wo Hartsalz gefunden wird, vor sich gegangen, während die Kainitbildung wahrscheinlich überall an der Begrenzung der Carnallitregion gegen den Roogensteinsattel und gegen andere Punkte, wo das Wasser hinzutreten konnte, vorhanden sein wird. Der Menge nach tritt der Kainit immerhin gegen den Carnallit bedeutend zurück, aber die chemischen und physikalischen Eigenschaften verleihen demselben einen bedeutend größeren Werth. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiß und der Formel $K_2 SO_4 . Mg SO_4 . Mg Cl_2 . 6 H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; als bergmännisch gewonnenes Product,

welches im gemahlenen Zustande als werthvolles Düngersalz Absatz findet, ist dasselbe stets mit Chlornatrium verwachsen, so daß die durchschnittliche Zusammensetzung aus etwa 24% Kaliumsulfat, 16·5% Magnesiumsulfat, 13% Chlormagnesium, 14% Wasser, 31% Chlornatrium und 1·5% Gyps und Thon besteht. Die meisten Mineralien im Staßfurter Salzlager haben nur ein wissenschaftliches Interesse und kommen selten vor. Als Mineralien von primärer Bildung sind anzusehen: Steinsalz, Anhydrit, Polyhalit, Kieserit, Carnallit, Boracit ($2 Mg_3 B_8 O_{15} . Mg Cl_2$) und Douglasit ($K_2 Fe Cl_4 . 2 H_2O$). Von secundärer Bildung durch Zersetzung der vorhergehenden kommen vor: Kainit, Silvin (KCl), Tachhydrit ($Ca Cl_2 . 2 Mg Cl_2 . 12 H_2O$), Bischoffit ($Mg Cl_2 . 6 H_2O$), Krugit ($K_2SO_4 . Mg SO_4 . 4 Ca SO_4 . 2 H_2O$), Reichhardtit ($Mg SO_4 . 7 H_2O$), Glauberit ($Ca SO_4 . Na_2 SO_4$) und Astrakanit ($Na_2 SO_4 . Mg SO_4 . 4 H_2O$). Der Douglasit ist nur in Spuren gefunden und fast vollständig durch Zersetzung des Krystallwassers bei Gegenwart von Magnesia in Eisenoxyd, Chlorkalium, Chlormagnesium und Wasserstoff übergegangen.

Die Förderung der Kalisalze vertheilte sich bisher auf 8 Schächte, deren Zahl sich aber in Kurzem um 3 vermehren wird, welche Schächte bereits abgeteuft, zum Theile sogar bald fertig hergestellt sein werden. Von den vorhandenen Schächten besitzt der preußische Fiscus 3, 2 in Staßfurt und einen zwischen Staßfurt und Neu-Staßfurt, ferner der anhaltinische Fiscus 2 Schächte in Leopoldshall. Die Gewerkschaft Neu-Staßfurt fördert bis jetzt nur aus einem Schachte, ein zweiter wird abgeteuft und wahrscheinlich schon Ende dieses Jahres das Salz erreichen; in Westeregeln besitzt die Actiengesellschaft »Consolidirte Alkaliwerke« 2, und endlich die »Mineral Salts Production and

Moorland Reclamation Company« bei Aschersleben einen Schacht.

Sämmtliche Schächte, mit Ausnahme des bereits erwähnten »Ludwig II.«, liegen südwestlich vom Egeln-Staßfurter Roogensteinsattel; die Tiefe derselben schwankt zwischen 300—400 Mtr. und sie können beim weiteren Abbau des Salzlagers noch tiefer hergestellt werden. Die Schächte in Neu-Staßfurt, der preußische Schacht Achenbach und der »Schmidtmannschacht« bei Aschersleben sind von 4·5 bis 5·5 Mtr. lichtem Durchmesser und kreisrund ausgemauert, die übrigen dagegen mit Holzzimmerung versehen. In Aschersleben und im fiscalischen Schachte bei Schönebeck waren beim Abteufen bedeutende Mengen Wasser zu bewältigen, welche selbst durch Cementmauerung nicht abgeschlossen werden konnten, so daß man diese Schächte theilweise mit eisernen Tubings ausgekleidet hat.*) Der Schacht bei Schönebeck ist noch im Bau begriffen und gegenwärtig etwa 300 Mtr. tief.

Der Abbau der Kalisalze findet auf mehreren schräg übereinander liegenden Soolen statt, welche durch Querschläge mit dem Schachte verbunden sind. Von dem Querschachte ausgehend erstrecken sich die Soolen, welche auf einigen Werken bereits eine Länge von mehreren Kilometern erreicht haben, nach beiden Richtungen in der Streichungslinie. Die Abbauörter werden querschlägig zur Soole in einer Breite von 9 Mtr. getrieben, während die Höhe derselben je nach dem Abstande der Soolen zwischen 9 und 14 Mtr. schwankt. Zwischen den Abbauörtern bleibt ein Pfeiler von 6 Mtr. und zwischen den einzelnen Soolen

*) Die Wasserzuflüsse sind in Aschersleben so stark geworden, daß der Schacht im Juli 1886 außer Betrieb gesetzt wurde.

eine Schwebe von 6—8 Mtr. Stärke, welche als Stütze für die darüber befindlichen Gebirgsschichten dienen. Die Länge der Abbauörter richtet sich nach dem Einfallen des Kalisalzlagers, welches in Aschersleben nach den bisherigen Aufschlüssen zu urtheilen, ziemlich horizontal liegt und in Leopoldshall im Winkel von 12° einfällt. Weiter nach Nordwest wird der Fallwinkel immer größer, so daß derselbe bereits in Neu-Staßfurt 50—60° beträgt und in Westeregeln sind die Verwerfungen so groß, daß ein Theil des Carnallitlagers schon senkrecht steht.

Die generelle Streichungslinie von Leopoldshall nach Westeregeln läuft etwa nordwestlich. Obgleich bei dem seit 20 Jahren betriebenen Pfeilerbau vom Carnallit nur etwa 40% abgebaut werden, und somit 60% in der Grube stehen bleiben, so hat sich doch diese Abbaumethode für die Dauer nicht als genügend zuläßig erwiesen, da in Leopoldshall die oberen Soolen bereits eingestürzt sind. Der dort in einer Tiefe von 220—270 Mtr. vollzogene Bruch hat sich auch über Tage durch Einsenkung der Erdschichten bemerkbar gemacht, doch scheint dieses Ereigniß vorläufig noch keine nachtheiligen Folgen für die Existenz des Bergwerkes nach sich zu ziehen. Die großen Verluste an abbauwürdigen Kalisalzen durch Pfeiler und Schweben, durch welche noch keineswegs eine genügende Widerstandsfähigkeit erzielt wurde, hat in neuester Zeit den preußischen Fiscus veranlaßt, den Carnallit und Kainit vollständig abzubauen und die entstehenden Hohlräume mit Steinsalz auszufüllen, welches zu diesem Zwecke in den älteren Steinsalzlagern besonders gewonnen wird. Die Förderungskosten des Kalisalzes werden natürlich durch die doppelte Gewinnung erheblich theurer, dieselbe gestattet aber eine vollständige Gewinnung der in nationalökonomischer Beziehung werth-

vollen Naturproducte. Im Steinsalze bietet der Pfeilerbau mit 22 Mtr. breiten Abbauörtern und 15 Mtr. Pfeiler genügend Sicherheit, und es liegt keine Veranlassung vor, denselben zu verlassen.

Die Gewinnung des Salzes geschieht ausschließlich durch Schießarbeit. Zum Bohren verwendet man vorzugsweise die Lihsbeth'sche Bohrmaschine, in Leopoldshall und Westeregeln werden auch Bohrmaschinen mit comprimirter Luft getrieben. Das Sprengen geschieht mittelst Sprengpulver oder einem Gemische von Natronsalpeter und Kohle; Dynamit ist wegen der zu rapiden Wirkung nicht gut anwendbar. Zur Gewinnung von 1 Kbmtr. Carnallit werden bei der Einbruchsarbeit etwa 0·8 Kgr. und in den Firsten 0·2 Kgr. Pulver verbraucht; ein Arbeiter vermag in der achtstündigen Schicht durchschnittlich 100 Centner bei der Einbruchsarbeit und 600 bei der First loszuschießen. Von dem Carnallit, welcher in der Regel in ungemahlenem Zustande an die Chlorkaliumfabriken abgegeben wird, werden 5% gemahlen, um für die chemische Untersuchung eine sichere Durchschnittsprobe zu bekommen, denn der Preis richtet sich nach dem Gehalte an Chlorkalium. Die vier im Betriebe befindlichen Salzbergwerke liefern sämmtlich Carnallit, dagegen wird Kainit und Steinsalz (aus dem jüngeren Steinsalzlager gegenwärtig nur von der Gewerkschaft Neu-Staßfurt und von dem preußischen Bergwerke) geliefert. Die letzteren Producte werden auf dem Bergwerke gemahlen, wozu Vormühlen — sogenannte Kaffeemühlen — und Mahlsteine (französische) benützt werden. Erstere liefern ein grobes Mahlproduct, welches auf den Mahlsteinen bis zur beliebigen Feinheit weiter gemahlen werden kann, durchschnittlich aber in einer Körnung von 0·5—3 Mm. Durchmesser hergestellt wird. In den Mühlenanlagen von Neu-

Staßfurt, Staßfurt und Leopoldshall befinden sich zur Zeit 39 Vormühlen und 48 Paar Mahlsteine, mit einer Leistungsfähigkeit von täglichen 1500 Tonnen. Neu-Staßfurt besitzt außerdem noch 4 Vapart'sche Schleudermühlen mit Steinbrechern, welche zum Mahlen des Kainit dienen.

Das Salzdebit hat sich, abgesehen von kleinen Schwankungen, von Jahr zu Jahr gesteigert; die jährliche Förderung betrug durchschnittlich in Tonnen:

Im Zeitraum	Steinsalz	Carnallit u. Kieserit	Kainit
von 1861—1865	44.494	29.603	—
» 1866—1870	58.937	118.099	11.689
» 1871—1875	64.233	433.859	18.039
» 1876—1880	96.856	643.363	55.773
1880	118.170	528.211	137.795
1881	149.227	744.726	155.301
1882	141.338	1,059.304	144.757

Im Jahre 1883 förderten

	Steinsalz Ctr.	Carnallit Ctr.	Kainit Ctr.
Staßfurt, königl. . . .	1,115.647	3,856.163	2,243.405
Leopoldshall, herzogl.	516.967	6,990.987	—
Westeregeln	—	2,506.910	—
Neu-Staßfurt . . .	1,522.916	2,384.530	2,088.786
Kaliwerke	—	3,229.197	239.814
Aschersleben	—	—	—
Ludwig II.	—	36.277	—
Summa .	3,154.930	19,004.004	4,532.005

Die Production an Chlorkalium betrug ca. 2,900.000 Centner.

Sämmtliche Kalisalze fördernde Werke haben eine Convention geschlossen, nach welcher nur ein bestimmtes Quantum täglich gefördert und an die Fabriken abgegeben wird, während diese ein Verkaufs-Syndicat gebildet haben. Dadurch ist einer Ueberproduction und deren Folgen vorgebeugt, wie sie bereits einige Male in der Staßfurter Industrie bestanden hat.

In Staßfurt wurde die erste Chlorkalium-Fabrik von A. Frank im Jahre 1861 gegründet, der sich dann bald eine zweite Anlage von Vorster & Grüneberg anschloß. Die Zahl der Fabriken stieg in Folge der hohen Preise sehr rasch, 1864 waren bereits 18 Fabriken, wodurch aber eine Ueberproduction an Chlorkalium herbeigeführt wurde. Nachdem die erste Krisis überwunden war, nahm die Verarbeitung des Salzes gleichen Schritt mit der bereits angegebenen Förderung, und bald zählten Staßfurt, Leopoldshall und Umgebung 33 Fabriken, von denen mehrere im Laufe der Zeit in Actiengesellschaften vereinigt wurden.

Die Chlorkalium-Fabrikation zerfällt gegenwärtig im Wesentlichen in folgende Operationen: 1. Lösen des Kochsalzes, 2. Verdampfen der Mutterlauge, 3. Lösen des künstlichen Carnallits, 4. Reinigung des auskrystallisirten Chlorkaliums. Nachdem das in Stücken von verschiedener Größe gelieferte Kochsalz zerkleinert wurde, gelangt es in Lösekessel, in denen sich eine siedend heiße, vorzugsweise Chlormagnesium enthaltende Salzlösung befindet. Nun strömt Wasserdampf ein, Chlorkalium und Chlormagnesium wird gelöst, während Steinsalz und Kieserit ungelöst bleiben. Die erhaltene heiße Lösung von 1·32 specifischem Gewicht läßt man in besonderen Gefäßen von den suspendirten Bestandtheilen klären und sie alsdann in eiserne Krystallisationskasten fließen, in denen bei der in 2—3 Tagen er-

folgten Abkühlung ein Gemenge von Chlorkalium und Chlormagnesium auskrystallisirt. In einigen Fabriken wird die heiße Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch die Ausscheidung des Chlornatriums vermindert und eine Krystallisation von fast reinem Chlorkalium erzielt wird. Um das in der Mutterlauge noch vorhandene Chlorkalium zu gewinnen, wird dieselbe auf eine solche Concentration eingedampft, daß das Chlorkalium in Form von künstlichem Carnallit fast vollständig auskrystallisirt und nur 1% in Lösung bleibt. Der künstliche Carnallit wird in heißem Wasser gelöst und beim Erkalten eine zweite Krystallisation von Chlorkalium erlangt. Das von beiden Krystallisationen erhaltene Chlorkalium wird durch Waschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von Chlormagnesium und zum Theile von Chlornatrium gereinigt, in Calciniröfen oder auf durch Dampf erwärmten Darren getrocknet und dadurch zum Versandt fertig gestellt. Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation und die Waschlauge werden zum Lösen des Kochsalzes verwendet. Von dem im Kochsalze enthaltenen Chlorkalium werden etwa 75—85% gewonnen, während der Rest als Verlust im Löserückstand, in der Endlauge und im Klärschlamme auftritt.

Der Gehalt des Absatzschlammes an Chlorkalium ist sehr verschieden und manchmal so bedeutend, daß ihn einige Fabriken calciniren und als Düngesalz mit 20—24% Chlorkalium in den Handel bringen. Beträgt der Fabrikationsverlust 20%, so sind zur Darstellung von 100 Kgr. 80%iges Chlorkalium, 625 Kgr. 16%iges Rohsalz erforderlich, welche dem Fabrikanten gegenwärtig auf 6·56 Mark zu stehen kommen; die Ausgaben für Arbeitslohn betragen etwa 120 Pf. und für Kohlen etwa 160 Pf. für 100 Kgr. 80%iges Chlorkalium. Zur täglichen Verarbeitung von

50 Tonnen Rohsalz rechnet man auf 350 Kbmtr. Krystallisirgefäßinhalt; demnach würden gegenwärtig bei einer Tagesarbeit von 3500 Tonnen ein Krystallisirgefäßinhalt von 24.000 Kbmtr. erforderlich sein.

Die Verwendung des Kieserits in Verbindung mit Chlorkalium und des Kainits zur Herstellung von schwefelsaurem Kali hat sich trotz äußerst zahlreicher, diesbezüglicher Patente in Staßfurt nur in bescheidenem Maße eingebürgert; man beschränkt sich auf die Herstellung eines Kalium-Magnesium-Sulfates mit 50% Kaliumsulfat und 2% Chlor.

Die Ueberführung des Chlorkaliums in schwefelsaures Kalium geschieht fast ausschließlich mittelst Schwefelsäure. Ganz nach Analogie der Herstellung von Glaubersalz aus Kochsalz mittelst Schwefelsäure erhält man neben schwefelsaurem Kalium auch Salzsäure; man benützt auch ganz dieselben Apparate dazu, also eiserne Schalen und von feuerfesten Steinen gemauerte Muffeln zur Zersetzung und Thürme, gefüllt mit Coaksstücken, über welche Wasser herunterträufelt, zur Condensation der Salzsäure. Man verwendet ein sehr reines Chlorkalium dazu und erhält auch demgemäß sehr reines schwefelsaures Salz. Doch wird der größte Theil nicht für landwirthschaftliche Zwecke, sondern als Uebergangsstufe für die Potaschen-Fabrikation hergestellt, da es zu theuer ist; man bezahlt im schwefelsauren Kali das eigentlich für Düngzwecke doch nur werthvolle Kalium ungefähr ein- und einhalbmal so theuer als im Chlorkalium.

Bestimmung des Kaliums.

Das Kalium bildet nur eine sehr geringe Menge von unlöslichen Verbindungen, unter denen es insbesondere zwei sind, welche zur Bestimmung des Kaliums benützt werden. Es sind dies das Kaliumplatinchlorid und das saure weinsaure Kali, der Weinstein, von denen das erstere zur gewichtsanalytischen, das letztere zur maßanalytischen Bestimmung des Kaliums dient; bei beiden Methoden sind eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, doch kann deren Beschreibung hier nicht umgangen werden, weil auch an den Fabrikanten anderer künstlicher Düngemittel als von Kalisalzen öfter die Aufgabe herantritt, solche, wenn auch nur als Händler, unvermischt oder gemengt mit seinen Fabrikaten zu liefern.

Das Kaliumplatinchlorid stellt ein citrongelbes Pulver vor, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, noch schwerer jedoch und kaum löslich ist es in stärkerem Weingeist, insbesondere, wenn derselbe mit Aether gemengt ist, während die entsprechenden Natrium-, Calcium-, Magnesium-Verbindungen löslich sind; nur das Ammonium gleicht in dieser Beziehung dem Kalium und man hat sich daher während einer derartigen Kaliumbestimmung vor einer ammoniak-(salmiakgeist-)hältigen Atmosphäre zu hüten; man wird sonst den Kaliumgehalt zu hoch finden. Man verfährt folgendermaßen: Man löst eine größere Menge der kaliumhältigen Substanz in einer bestimmten Quantität Wasser (5 Gramm in einem Maßkölbchen von 250 Kbcm. Inhalt) und pipettirt von der klaren Lösung (eventuell auch von der durch ein trockenes

Filter filtrirten) eine geringe Menge in eine möglichst glatte Porzellanschale, dann setzt man Platinchlorid, welches sich in Weingeist vollständig lösen muß, hinzu und dampft im Wasserbade bis zur Trockne ein. Die eingetrocknete Salzmasse wird nach dem Abkühlen mit wenigen Tropfen Wasser angefeuchtet, wodurch das Natriumplatinchlorid leichter löslich wird, dann mit einer geringen Menge eines mit Aether versetzten Weingeistes von 90 Prozent angerieben und hierauf mit einer größeren Menge versetzt. Dabei scheidet sich das Kaliumplatinchlorid als gelbes krystallinisches Pulver ab, während die Flüssigkeit eine tief gelbe Farbe annimmt. Ist das letztere nicht der Fall, so ist dies ein Beweis, daß keine genügende Menge Platinchlorid zugesetzt war, die Analyse daher nicht brauchbar. Man gießt nun die Flüssigkeit durch ein mit Weingeist angefeuchtetes Filter, und wiederholt dies, indem man den Niederschlag so lange mit ätherhaltigem Weingeist anrührt, als dieser noch gelblich gefärbt wird; dann bringt man auch den Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn auf diesem noch einige Male aus und trocknet ihn. Hatte man das Filter vorher, nachdem es bei 100—120° getrocknet war, gewogen und wiegt es jetzt, nachdem man es mit dem Niederschlag bei derselben Temperatur getrocknet hat, wiederum, so ergiebt sich aus der Gewichtsdifferenz die Menge des Kaliumplatinchlorids, aus welcher sich durch Multiplication mit 0·305 die Menge des Chlorkaliums, oder mit 0·356 die des schwefelsauren Kaliums, oder mit 0·193 die des Kalis berechnet.

Mittelst Platinchlorid kann das Kalium nur dann bestimmt werden, wenn es als Chlorkalium vorhanden ist; andere Verbindungen, wie salpetersaures und schwefelsaures Kalium, müssen erst in dieses übergeführt werden. Dies

geschieht bei dem ersteren einfach durch mehrmaliges Eindampfen der Lösung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, bei dem letzteren dadurch, daß man zu der kochend heißen Lösung Chlorbariumlösung hinzufügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus schwefelsaurem Baryt, während das schwefelsaure Kalium auf diese Weise in Chlorkalium übergeführt wurde. Man filtrirt nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag zunächst mehrere Male in dem Becherglase aus, bringt ihn dann mit Hilfe einer abgestutzten Federfahne auf das Filter und wäscht ihn dort nochmals aus. Trocknet und glüht man ihn, so kann man gleichzeitig den Gehalt an Schwefelsäure erfahren, indem man nur sein Gewicht mit 0·343 zu multipliciren braucht; mit der Flüssigkeit verfährt man so wie mit einer Lösung von Chlorkalium.

Zur Bestimmung des Kaliums verwendet man je nach Gehalt des zu untersuchenden Musters 0·20 bis 0·5 Gr. Substanz. Aus verschiedenen Gründen ist es vortheilhafter, anstatt eine so geringe Menge abzuwägen, eine größere Menge abzuwägen, zu einem bestimmten Volumen Flüssigkeit zu lösen und von diesem einen aliquoten Theil zur Analyse zu nehmen. Man wiegt also z. B. 10 Gr. des zu untersuchenden Musters ab, löst solche in einem $^1/_2$ Literkolben auf, füllt bis zur Marke mit Wasser an, schüttelt gut durch und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. Wenn man dann von diesem Filtrat 10 Kbcm. mit einer Pipette abmißt, so ist dies gleichbedeutend damit, wie wenn man 0·2 Gr. der Substanz direct zur Analyse verwendet haben würde.

Diese gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums ist, wie man sieht, ziemlich zeitraubend und erfordert neben

vielen Vorsichtsmaßregeln eine gewisse Uebung in chemischen Operationen. Einfacher, aber auch minder genau ist die maßanalytische Bestimmung als Weinstein, d. i. saures weinsaures Kali. Diese beruht darauf, daß man das Kali als Weinstein abscheidet und mittelst einer alkalischen Flüssigkeit, deren Gehalt bekannt ist, mißt, wie viel von derselben zur Ueberführung des sauren weinsauren Kaliums in das neutrale Salz nothwendig ist. Die Bereitung derartiger Maßflüssigkeiten, welche auch für die Bestimmung des Stickstoffes nothwendig sind, geschieht auf folgende Weise:

Man bereitet sich zunächst ein chemisch reines kohlensaures Natrium, indem man entweder käufliches reines krystallisirtes nochmals umkrystallisirt (durch Lösen in heißem Wasser und Abkühlen) und das genügend reine glüht, nachdem es zuerst in seinem Krystallwasser geschmolzen ist, oder indem man reines doppeltkohlensaures Natrium stark glüht, wodurch dasselbe ebenfalls in gewöhnliches Natriumcarbonat übergeht. Das auf eine der beiden Arten hergestellte reine Natriumcarbonat darf, aufgelöst und mit Salpetersäure bis zu deren Vorwalten versetzt, weder mit salpetersaurem Silber, noch mit Chlorbarium einen Niederschlag oder eine Trübung geben. Von derartiger chemisch reiner Soda, welche vor dem Gebrauch frisch geglüht werden und unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten muß, löst man 13·25 Gr. ($^1/_4$ Atom) zu 1 Liter Flüssigkeit in Wasser auf und überzeugt sich von dem Gehalte der Lösung dadurch, daß man 50 Kbcm. mittelst einer Pipette in eine mit Deckel gewogene Platinschale abmißt, auf dem Wasserbade verdampft, den Rückstand im Luftbade bei allmälig gesteigerter Temperatur trocknet, dann bei aufgelegtem Deckel über der Lampe zuerst schwach, später zum Glühen erhitzt. Man

läßt dann unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten und wiegt. Die 50 Kbcm. müssen einen Rückstand von $\frac{13 \cdot 25 \times 50}{1000} = 0 \cdot 662$ Gr. geben, wenn das angewandte kohlensaure Natrium vollkommen frei von Feuchtigkeit und doppeltkohlensaurem Salz war. In jedem Falle betrachtet man die aus mehreren, auf die eben angegebene Weise ausgeführten Bestimmungen gewonnene Durchschnittsziffer als maßgebend. Auf diese Weise hat man also eine alkalische Flüssigkeit von bekanntem Gehalt hergestellt, welche zur Bestimmung von Säuren dienen kann. Man benützt für diesen Zweck die Fähigkeit der Säuren, mit den Metalloxyden, insbesondere mit den Alkalien, d. i. Kali und Natron, und den alkalischen Erden, d. i. Kalk, Baryt, Strontian, Verbindungen einzugehen, welche weder saure noch laugenhafte Eigenschaften zeigen, d. h. neutral sind. Nun giebt es gewisse Farbstoffe, welche von diesen neutralen Verbindungen nicht, wohl aber von jedem der beiden Bestandtheile derselben verändert werden. Diese Farbstoffe wendet man an, um bei der Bestimmung einer Säure mittelst einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalt den Punkt zu erkennen, bei welchem die Bildung einer vollständig neutralen Flüssigkeit eingetreten ist. Früher verwendete man für diesen Zweck ausschließlich den Lackmus, einen in Würfelform in den Handel kommenden, aus Flechten dargestellten blauen Farbstoff, der sich durch Säuren in Roth verändert; alkalische Substanzen rufen wieder die blaue Farbe hervor. Man bereitet eine Lösung davon, indem man ihn zunächst mit etwas Wasser übergießt, um ihm das überschüssige Alkali zu entziehen; man schüttet dieses Wasser fort und läßt neues unter öfterem Umrühren stehen. Man filtrirt dann die dunkelblaue Flüssigkeit und

hebt sie in einem nicht verschlossenen Gefäße auf. Die Lackmustinctur hat die unangenehme Eigenschaft, auch von freier Kohlensäure in der Färbung verändert zu werden, in Folge dessen die Lösung stets gekocht werden muß, um die Kohlensäure auszutreiben. In viel geringerem Maße, so daß ein Erhitzen der Flüssigkeit nicht nothwendig ist, ist dies mit der Cochenille der Fall. Man bereitet sich einen färbigen Auszug aus derselben, indem man circa 13 Gr. mit einem Gemenge von circa 800 Kbcm. Wasser und 200 Kbcm. Alkohol auszieht. Derselbe hat eine gelbrothe Färbung, welche auf Zusatz von Alkalien in Violett übergeht. Noch vortheilhafter ist die Anwendung einiger Theerfarbstoffe, der sogenannten Methylorange (Dimethylanilinorange)*) und des Corallins. Das erstere, welches von allen Indicatoren am meisten zu empfehlen ist, löst sich in Wasser orangefarben auf. Alkalien verändern die Farbe in hellgelb, Säuren in nelkenroth. Die Färbung der Flüssigkeit behufs Analyse darf nicht zu stark sein; einige Tropfen einer Lösung von 1 Gr. Methylorange in 1 Liter Wasser genügen. Das Titriren darf nicht in heißer Lösung erfolgen.

Von Corallin löst man 0·5 Gr. in 100—120 Kbcm. Weingeist und setzt so lange Barytlösung oder Natronlauge tropfenweise zu, bis eine rothe Färbung eintritt. Von dieser Lösung fügt man einige Tropfen zu der zu titrirenden Flüssigkeit; ist dieselbe sauer, so verschwindet die rothe Färbung; der erste Tropfen Alkali, welcher mehr zugesetzt wird, als zur Bildung der neutralen Verbindung erforderlich ist, bringt sie wieder hervor. Umgekehrt fährt man beim Titriren einer alkalischen Flüssigkeit so lange mit

---

*) Zu beziehen von Dr. Th. Schuchardt, chem. Fabrik in Görlitz.

dem Zusatze der alkalischen Maßflüssigkeit fort, bis die Färbung verschwindet.

Zu der Herstellung der Maßflüssigkeit zurückkehrend, ist außer der alkalischen, nämlich der von kohlensaurem Natrium, auch eine saure nothwendig. Am besten eignet sich die Schwefelsäure dazu: man verdünnt zu diesem Zwecke 15 Kbcm. reine englische Schwefelsäure von 66° Beaumé (1·831 specifisches Gewicht) mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit und stellt deren Gehalt an reiner Schwefelsäure, den Titre, auf folgende Weise fest: Von der, kohlensaures Natrium enthaltenden Maßflüssigkeit füllt man mittelst einer Pipette genau 50 Kbcm. in ein Kochfläschchen aus, färbt diese mittelst Methylorange und läßt aus einer Bürette so lange von der verdünnten Schwefelsäure zulaufen, bis die gelbliche Farbe sich in eine röthliche verwandelt hat. Man verwendet für alle Maßanalysen, bei welchen nicht Flüssigkeiten gebraucht werden, auf die, wie auf das übermangansaure Kali, organische Stoffe (also auch der Kautschuk der Röhrchen) von Einfluß sind, am zweckmäßigsten die bekannten Quetschhahnbüretten, d. h. graduirte, in halbe oder Zehntel-Kubikcentimeter getheilte Röhren, deren Ausfluß vermittelst eines Quetschhahnes beliebig geöffnet oder geschlossen werden kann, so daß man sehr gut Tropfen für Tropfen ausfließen zu lassen im Stande ist. (Fig. 1.) Man erfährt auf diese Weise, wie viele Kubikcentimeter Schwefelsäure zur vollständigen Neutralisation von 50 Kbcm. titrirter kohlensaurer Natronlösung erforderlich sind und kann daraus den Gehalt berechnen. Nehmen wir als Beispiel an: 50 Kbcm. der Natriumcarbonatlösung von dem oben mitgetheilten Gehalte hätten bis zum Eintritte der rothen Färbung 51·5 Kbcm. Schwefelsäure erfordert, so berechnet sich deren Gehalt wie folgt: In 1000 Kbcm. Natrium-

carbonatlösung sind enthalten 13·25 Gr. reines Natrium-carbonat (d. i. kohlensaures Natron); mithin in jedem Kbcm. 13·25 : 1000 = 0·01325 Gr. Nun erfordern 106 Gr. Natriumcarbonat (1 Aequiv.) zur vollständigen Neutralisation 80 Gr. wasserfreie Schwefelsäure oder 98 Gr. Schwefelsäurehydrat, mithin 13·25 Gr. nach den Proportionen

$$106 : 80 = 13{\cdot}25 : x \text{ und}$$
$$106 : 98 = 13{\cdot}25 : x$$

10 Gr. wasserfreier Schwefelsäure oder 12·25 Gr. Schwefelsäurehydrat, jeder Kubikcentimeter der Maßflüssigkeit also

$$\frac{10}{1000} = 0{\cdot}01 \text{ resp. } \frac{12{\cdot}25}{1000} = 0{\cdot}0125 \text{ Gramm}$$

und die zur Analyse angewendeten 50 Kbcm. $50 \times 0{\cdot}01 = 0{\cdot}5$, resp. 0·6125 Gr., welche daher in der verbrauchten 51·5 Kbcm. Schwefelsäure-Maßflüssigkeit enthalten sein müssen. Jeder Kubikcentimeter derselben entspricht daher $\frac{0{\cdot}5}{51{\cdot}5} = 0{\cdot}0097$ Gr. wasserfreier Schwefelsäure oder 0·0119 Gr. Schwefelsäurehydrat.

Fig. 1.

Man hat somit jetzt eine alkalische und eine saure titrirte Flüssigkeit und wäre daher in der Lage, den Gehalt jeder anderen derartigen Lösung zu bestimmen. Indessen hat ein solches Verfahren zwei Uebelstände, wenn man Lackmus als Indicator verwendet, wie häufig geschieht, erstens nämlich ist bei der Anwendung von Natriumcarbonatlösung, wie wir oben gesehen haben, ein öfteres Kochen nothwendig, zweitens ist der Uebergang der wein-

rothen in die zwiebelrothe Färbung durchaus nicht scharf. Man vermeidet dieselben dadurch, daß man statt der Lösung von kohlensaurem Natrium eine solche von reinem, möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron anwendet und jede Operation, auch die Bestimmung einer alkalischen Flüssigkeit, mit dem Zusatze von dieser Aetznatron-Maßlösung schließen läßt, weil der Uebergang der violetten Färbung in die blaue viel schärfer ist. Man gelangt zu diesem Ziele einfach dadurch, daß man zu der zu analysirenden alkalischen Lösung mehr Säure zusetzt, als zur Neutralisation derselben erforderlich ist, was durch die lichte zwiebelrothe Färbung des Lackmus erkennbar wird; dann wird dieser Ueberschuß an Säure durch Aetznatron-Maßflüssigkeit bis zum Eintritt der blauen Färbung neutralisirt und das ververbrauchte Aetznatron in Rechnung gestellt. Ein Beispiel wird dies erläutern, dem wir den obigen Gehalt von Schwefelsäure-Maßflüssigkeit, nämlich von 9·7 Gr. wasserfreier Schwefelsäure oder 11·9 Gr. Schwefelsäurehydrat im Liter, zu Grunde legen. Zur Darstellung von titrirter Natronlauge lösen wir circa 11 Gr. möglichst kohlensäurefreies Aetznatron zu 1 Liter Flüssigkeit auf und untersuchen, wie viele Kubikcentimeter derselben erforderlich sind, um 25 Kbcm. der titrirten Schwefelsäure zu neutralisiren. Nehmen wir an, wir hätten als Mittel von zwei nicht sehr von einander abweichenden Bestimmungen 25·8 Kbcm. Natronlauge verbraucht, so berechnet sich der Gehalt derselben in folgender Weise: Die 25 Kbcm. titrirter Schwefelsäure enthalten $25 \times 0·0097 = 0·2425$ Gr. wasserfreie Schwefelsäure (SO_3, Schwefeltrioxyd oder $25 \times 0·0119 = 0·297$ Gr. Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4). Da zu deren Neutralisation 25·8 Kbcm. Natronlauge verbraucht wurden, so entspricht jeder Kubikcentimeter derselben

$$\frac{0\cdot2452}{25\cdot8} = 0\cdot0094\,SO_3 \text{ oder}$$

$\frac{0\cdot297}{25\cdot8} = 0\,0115\,H_2SO_4$, oder, da 80 SO_3 zur Neutralisation erfordern 2×40 ($= 2\,NaHO$) $= 80$, so enthält auch jeder Kubikcentimeter dieser Natronlauge 0·0094 Aetznatron (Natriumhydroxyd, Natronhydrat, $NaHO$). Nehmen wir nun ferner an, wir hätten eine Soda untersucht, hätten 1 Gr. derselben in Wasser gelöst und nach dem Zusatz von Lackmustinctur 72 Kbcm. titrirter Schwefelsäure von obiger Concentration zugesetzt, so daß die zwiebelrothe Färbung recht deutlich gewesen sei, und 10 Kbcm. titrirter Natronlauge seien erforderlich gewesen, um wieder die blaue Färbung hervorzurufen, so stellt sich die Rechnung folgendermaßen: Die 72 Kbcm. Schwefelsäure enthalten $72 \times 0\cdot0097 = 0\cdot6984\,SO_3$. Hiervon sind in Abzug zu bringen die 10 Kbcm. Natronlauge, welche $10 \times 0\cdot0094 = 0\cdot094$ Schwefelsäure entsprechen; mithin hat 1 Gr. Soda zur Neutralisation erfordert $0\cdot6984 - 0\cdot094 = 0\cdot5894$ Gr. Schwefelsäure. Da nun 80 Gewichtstheile Schwefelsäure 106 Gewichtstheilen kohlensaurem Natrium entsprechen, so enthält die untersuchte Soda in 1 Gr.

$$80 : 106 = 0\cdot5894 : x,\ x = 0\cdot781$$

0·781 Gr. kohlensaures Natrium, mithin 78·1%.

Viel leichter gestaltet sich die Rechnung, wenn man alle Maßflüssigkeiten auf denselben Titre bringt, und zwar so, daß entweder ein Aequivalent oder ein viertel, ein halbes Aequivalent oder dgl. im Liter enthalten ist. Man würde dann folgendermaßen zu verfahren haben: Wiederum stellt man zunächst eine Maßflüssigkeit dar, deren Gehalt bekannt ist, also eine Lösung von kohlensaurem Natrium, welche im Liter ¼ Atom enthält, wie oben Seite 43 an=

gegeben. Dann verdünnt man eine beliebige Menge reiner englischer Schwefelsäure stark mit Wasser und bestimmt mittelst dieser alkalischen Maßflüssigkeit den Gehalt der verdünnten Schwefelsäure; daraus kann man dann berechnen, wie stark man die Flüssigkeit noch weiter verdünnen muß, damit sie ebenfalls $^1/_4$ Atom im Liter enthält oder, da man eine Maßflüssigkeit mit 1 Aequivalent im Liter Normalflüssigkeit nennt, damit sie Viertel-Normalschwefelsäure wird. Nehmen wir an, wir hätten circa 20 Kbcm. Schwefelsäure auf circa 600 Kbcm. Volumen gebracht und eine Titrirung derselben hätte (als Durchschnitt von mehreren Bestimmungen) ergeben, daß 25 Kbcm. derselben zur Neutralisation 62 Kbcm. viertelnormalkohlensaures Natrium gebrauchen, so müßte man nach der Proportion

$$62 : 25 = 1000 : x, \quad x = 403,$$

von der Schwefelsäure 403 Kbcm. abmessen und auf 1 Liter verdünnen, um eine ebenfalls Viertel-Normalschwefelsäure zu erhalten. Jeder Kubikcentimeter der so verdünnten Schwefelsäure muß dann genau 1 Kubikcentimeter der kohlensauren Natriumlösung neutralisiren, also

$\frac{106}{8} \times 0{\cdot}001 = 0{\cdot}01325$ Gr. kohlensaures Natrium oder

$\frac{80}{8} \times 0{\cdot}001 = 0{\cdot}01$ Gr. Aetznatron entsprechen. Die Bereitung einer Viertel-Normalätznatronlösung, resp. die Berechnung, wie stark man eine Aetznatronlösung von bekanntem Gehalt noch zu verdünnen hat, erfolgt auf dieselbe Weise, wie es eben bei der Schwefelsäure gezeigt wurde.

Wir gingen auch bei dieser Titrestellung von einer Lösung von kohlensaurem Natrium, deren Gehalt bekannt war, aus und stellten mit deren Hilfe den der Schwefelsäure fest. Dies kann jedoch noch auf andere Weise ge-

schehen, bei welcher man die Unannehmlichkeiten, welche mit dem Titriren eines kohlensauren Salzes bei der Anwendung von Lackmus als Indicator verbunden sind, vermeidet. Man vergleicht nämlich zunächst zwei Lösungen von Aetznatron und Schwefelsäure, deren Gehalt nicht bekannt ist, mit einander, setzt zu einer bestimmten Menge der Lösung von kohlensaurem Natrium mehr Schwefelsäure hinzu, als zur Neutralisation nothwendig ist, und titrirt mit der Aetznatronlösung zurück; man schließt also mit dem Titriren eine kohlensäurefreie Lösung und kann den Gehalt der Schwefelsäure und des Aetznatrons zugleich berechnen.

Als Beispiel diene Folgendes: Wir haben zwei Lösungen von Aetznatron und Schwefelsäure und durch Titriren von 20 Kbcm. der letzteren mit der ersteren bis zum Eintreten der blauen Färbung der zugesetzten Lackmustinctur gefunden, daß hierzu 22·8 Kbcm. der Aetznatronlösung erforderlich sind. Wir hätten ferner 50 Kbcm. der Viertel-Normallösung von kohlensaurem Natrium (13·25 Gr. im Liter) mit Lackmus gefärbt, 35 Kbcm. der Schwefelsäure zulaufen lassen und die hell zwiebelrothe Farbe wäre nach dem Kochen geblieben als Beweis, daß Schwefelsäure im Ueberschuß vorhanden war. Wir hätten nun von der Aetznatronlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung hinzugefügt und hätten hiervon 5·7 Kbcm. verbraucht.

Dann würde sich die Rechnung folgendermaßen stellen:

Da 22·8 Kbcm. Aetznatron gleichwerthig sind mit 20 Kbcm. Schwefelsäure, so repräsentiren die 5·7 Kbcm. nach der Proportion

$$22{\cdot}8 : 20 = 5{\cdot}7 : x, \quad x = 5$$

5 Kbcm. Schwefelsäure, welche daher von der zur Neutralisation der 50 Kbcm. kohlensauren Natriums gebrauchten

35 Kbcm. in Abzug zu bringen sind, und diese hätten daher thatsächlich nur 35 — 5 = 30 Kbcm. Schwefelsäure erfordert. Will man diese daher auf gleiche Titre wie das kohlensaure Natrium bringen, so sind nach der Proportion

$$50 : 30 = 1000 : x, \quad x = 600$$

von der Schwefelsäure 600 Kbcm. bis zu einem Liter Flüssigkeit zu verdünnen. Da nun jeder Kubikcentimeter Schwefelsäure $\frac{22{\cdot}8}{20} = 1{\cdot}14$ Kbcm. der Aetznatronlösung entspricht, so müßte man von dieser $600 \times 1{\cdot}14 = 684$ Kbcm. bis zu einem Liter verdünnen, um ebenfalls eine Viertel-Normallösung zu erzielen.

Als Ausgangspunkt für die Titrestellungen kann man an Stelle des kohlensauren Natriums auch die Kleesäure wählen, nur ist darauf zu achten, daß dieselbe in vollkommen reinem Zustande angewendet wird, weil man nicht, wie bei dem kohlensauren Natrium, eine Controle in dem Abdampfen und Wägen des Rückstandes besitzt. Die im Handel vorkommende Kleesäure (Oxalsäure, Zuckersäure) ist bis auf einen geringen Gehalt von kleesaurem Kalk gewöhnlich rein; man löst sie zu dessen Entfernung in einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser, filtrirt und läßt erkalten, wobei sie in Krystallen anschießt. Eine nochmalige Lösung dieser von der Mutterlauge befreiten Krystalle, Abpressen derselben zwischen Ziegelsteinen mit dazwischen gelegtem Fließpapiere, oder Abtropfen auf einem Trichter und Trocknen an der Luft dürfte genügen, die Säure vollständig rein zu erhalten. Man überzeugt sich davon dadurch, daß man einige Krystalle auf einem Platinblech erhitzt; sie müssen sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen. Löst man

von dieser reinen, trockenen Oxalsäure 15·75 Gr. zu 1 Liter Flüssigkeit auf, so erhält man eine der obigen kohlensauren Natriumlösung entsprechende Titreflüssigkeit. Man kann sich nun mittelst derselben eine titrirte Aetznatronlösung und mittelst dieser wieder titrirte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure bereiten. Die Berechnung bietet nach der ausführlichen Darlegung keine Schwierigkeiten mehr dar; man hat immer nur in Berechnung zu ziehen, daß

53 Gewichtstheile kohlensaures Natrium,
40 » Aetznatron oder Natriumhydroxyd,
40 » wasserfreie Schwefelsäure,
49 » Schwefelsäurehydrat,
54 » Salpetersäure,
36·5 » Salz-(Chlorwasserstoff-)Säure,
47·1 » Aetzkali, Kaliumhydroxyd

gleichwerthig, äquivalent sind.

Selbstredend war die oben immer als Basis genommene Stärke der Lösung des kohlensauren Natriums ganz willkürlich gegriffen; man wird vielmehr gut thun, sich Titrelösungen herzustellen, welche entweder die eben angeführten Zahlen oder deren Hälfte im Liter enthalten.

Nach dieser Auseinandersetzung, die schon deshalb nothwendig war, weil wir alkalischer und saurer Maßflüssigkeiten auch bei der Stickstoffbestimmung bedürfen, kehren wir wieder zur Kaliumbestimmung zurück.

Die maßanalytische Methode beruht darauf, daß sich jedes neutrale Kalisalz mit saurem weinsauren Natron zu schwer löslichem sauren weinsauren Kali, Weinstein, umsetzt, und daß dieser in einer damit gesättigten Lösung unlöslich ist. Man trennt den ausgeschiedenen Weinstein und bestimmt mittelst einer alkalischen Maßflüssigkeit seinen

Gehalt an freier Weinsäure. Zur Ausführung dieser Bestimmung verfährt man folgendermaßen:

Eine gewogene Menge des zu untersuchenden Chlorkaliums wird aufgelöst und mit dem dreifachen Gewichte an saurem weinsauren Natrium in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Man löst die eingedampfte Salzmasse in einer gesättigten Weinsteinlösung auf, welche man durch Schütteln von ganz reinem Weinstein in Krystallen mit Wasser und Absetzenlassen herstellt. Diese Weinsteinlösung ist in Folge ihrer Sättigung nicht im Stande, noch mehr Weinstein aufzulösen, wohl aber löst sie alle anderen Salze wie reines Wasser auf, so insbesondere den Ueberschuß an saurem weinsauren Natrium. Man bringt also die mit Weinsteinlösung angerührte Salzmasse auf ein Filter und wäscht sie dort so lange mit Weinsteinlösung aus, bis 10 Kbcm. von dem Filtrat mit Lackmustinctur roth gefärbt zur Blaufärbung 6—8 Tropfen einer Normalkalilösung beanspruchen; so viel nämlich erfordert auch die angewendete gesättigte Weinsteinlösung. Gebraucht das Filtrat mehr Normalkali, so ist dies ein Beweis, daß es noch saures weinsaures Natron aufgelöst enthält, welches es aus dem eingedampften Salzrückstande aufgenommen hat; während des Auswaschens muß der Trichter mit einer Glastafel bedeckt sein, um Verdunstung und dadurch entstehende Ausscheidung von Weinstein zu verhüten. Hat man mittelst dieser Probe erkannt, daß das Auswaschen beendet ist, so bringt man das Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, erhitzt ihn mit Wasser zum Kochen, wodurch er sich auflöst, setzt Lackmustinctur hinzu und titrirt mit titrirter Kalilösung bis zum Eintritt der blauen Farbe. Jeder Kubikcentimeter entspricht ebenso viel Kali, als in der Lösung vorhanden ist. Hat man z. B. 1 Gr. Chlor-

kalium zur Analyse angewendet und nach Vornahme der beschriebenen Operationen zum Titriren 10·8 Kbcm. Normalkalilösung (mit 47·1 Gr. Aetzkali im Liter) gebraucht, so würden dieselben 10·8 × 0·0471 = 0·508 Gr. Aetzkali entsprechen. Da nun 74·6 Chlorkalium 47·1 Aetzkali entsprechen, so enthält das untersuchte Chlorkalium in 1 Gr. 0·8056 Gr. Chlorkalium oder 80·56%. — Diese Methode steht an Genauigkeit der gewichtsanalytischen bedeutend nach.

Die stickstoffhältigen Düngemittel.

Der Stickstoff kann in drei verschiedenen Formen dem Boden als Düngemittel zugeführt werden: als Salpetersäure, als Ammoniak oder als stickstoffhältige organische Substanz.

1. Chilisalpeter, salpetersaures Natron.

Die Salpetersäure kommt fast ausschließlich als Natronverbindung zur Verwendung. Es rührt dies daher, daß sie die billigste ist, die erst zur Darstellung der anderen verwendet wird. Früher war der Kalisalpeter das einzige Rohmaterial für die Salpetersäure und deren Verbindungen; man stellte denselben in den sogenannten Salpeterplantagen dar, in welchen man stickstoffhältige, organische Substanzen, thierische Abfälle aus Schlächtereien, Gerbereien, Leimsiedereien u. s. f. mit Kalkschutt, Mergel, ausgelaugter Asche u. dgl. dem Zutritte der Luft aussetzte und den Haufen nach erlangter Reife auslaugte; der in der Lauge

enthaltene salpetersaure Kalk wurde mittelst Kalisalzen, gewöhnlich Potasche oder Chlorkalium, in salpetersaures Kali übergeführt. Gegenwärtig wird die Herstellung dieses Kehr-, Plantagen- oder Gay-Salpeters in Europa gar nicht mehr ausgeführt, hingegen kommen noch sehr beträchtliche Mengen davon aus Egypten, Indien, Ceylon und anderen warmen Ländern. Der größte Theil des Kalisalpeters wird aus dem Chilisalpeter mittelst Chlorkalium gewonnen. Da sonach zu dem Preise für das in dem Kalisalpeter enthaltene salpetersaure Natrium und Chlorkalium noch die Fabrikationskosten hinzukommen, so ist es richtiger, die beiden Stoffe für sich als Dünger zu verwenden, besonders da die Salpetersäure zu einer anderen Zeit auf den Acker gebracht werden muß, als das Kali.

Das salpetersaure Natron kommt nicht, wie sein Handelsname sagt, aus Chili; sondern aus dem Grenzgebiete zwischen Peru und Chili, er wurde nur so benannt, weil, als vor circa 60 Jahren das Lager entdeckt wurde, die ersten Mengen nach Chili zur Raffination gesandt wurden und von dort nach Europa kamen. Das salpeterhaltige Mineral, Caliche genannt, enthält nur 50—70% salpetersaures Natron und 20—40% Kochsalz; es ist über eine Strecke von 1164 Millionen Quadratmeter in einer zwischen 0·25 und 1·5 Meter schwankenden Mächtigkeit verbreitet. Ueber die Entstehung des Lagers sind die Ansichten getheilt; nach der einen wäre es durch die langsame Oxydation gewaltiger Massen von Seetangen entstanden, deren Stickstoff das Material für die Salpetersäure abgab — eine Theorie, die in dem Gehalt des Chilisalpeters an Jod, welches auch in den Seetangen nie fehlt, ihre Stütze findet — nach einer anderen Ansicht wäre der Salpeter das Oxydationsproduct großer Guanolager, von denen sich

heute allerdings nur noch Spuren im Salpeter zeigen. Durch einfaches Lösen in heißem Wasser, Klären und Krystallisation wird der Rohsalpeter raffinirt und ein Product von 90—96% salpetersaurem Natron gewonnen, was einem Stickstoffgehalt von 14·0—15·8% entspricht. Nach einer Analyse von R. Wagner enthielt Chilisalpeter, wie er im Handel vorkommt:

94·03	Prozent	salpetersaures Natron,
0·31	»	salpetrigsaures Natron,
1·52	»	Chlornatrium,
0·92	»	schwefelsaures Natron,
0·29	»	Jodnatrium,
0·64	»	Chlorkalium,
0·93	»	Chlormagnesium,
1·36	»	Wasser,
Spur		Borsäure.

In diesem raffinirten Zustande kommt er nach Europa und ist so für die meisten Zwecke, außer für Sprengpräparate und zum Einpökeln, tauglich. In der Regel wird er auf Basis eines Gehaltes von 95% gehandelt. Doch kommen auch Verfälschungen, z. B. mit Glaubersalz vor; über die Prüfung auf den Gehalt siehe unten.

Neben dem Chilisalpeter kommt neuerdings ein Kali-Natronsalpeter von der Zusammensetzung

salpetersaures Kali . .	34·17	Prozent,
» Natron	61·07	»
Kochsalz	2·47	»
Wasser	1·03	»

vor, doch gilt auch von diesem das bereits oben vom Kalisalpeter Gesagte.

2. Ammoniakverbindungen.

Das Ammoniak ist die Verbindung des Stickstoffes mit dem Wasserstoff. 1 Volumen Stickstoff verbindet sich mit 3 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Ammoniakgas, dessen Lösung in Wasser den bekannten Salmiakgeist bildet. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, welche mit den Kali- und Natronsalzen die größte Aehnlichkeit haben. In geringer Menge findet es sich in der Luft, und zwar als kohlensaures, dann auch als salpetersaures und salpetrigsaures Salz; da dieselben in Wasser leicht löslich sind, so gelangen sie mit den Niederschlägen auf die Erde; aus diesem Grunde ist der nach längerer Trockenheit gefallene Regen reicher an Ammoniakverbindungen als der nach kurz vorhergegangenem, und ebenso sind die ersten Portionen eines Regens reicher als die letzteren; die Menge wurde im Maximum zu 3·37 Mgr. im Liter gefunden. Auf diese Weise sollen auf den Boden gelangen im Laufe eines Jahres pro Hektar:

Nach Boussingault 2·2 Kgr. Ammoniak, entsprechend 1·815 Kgr. Stickstoff und 3·4 Kgr. Salpetersäure, entsprechend 0·884 Kgr. Stickstoff, in Summa also 2·699 Kgr. Stickstoff.

Nach Way 10·28 Kgr. Ammoniak mit 8·4 Kgr. Stickstoff, und 3·16 Kgr. Salpetersäure mit 0·8 Kgr. Stickstoff, im Ganzen also 9·2 Kgr. Stickstoff.

Also ganz ansehnliche Quantitäten, trotzdem die Luft im Maximum in 1 Million Gewichtstheile noch nicht 4 Gewichtstheile Ammoniak enthält. Außerdem werden durch die Blätter noch weitere Quantitäten von den Pflanzen aufgenommen. Auch Quell-, Fluß- und Seewasser enthält Ammoniak. Es hat an Bemühungen, den Stickstoff der

Atmosphäre, in der wir ein Reservoir von 6 Billionen Centner besitzen, zu Gute zu machen, nicht gefehlt. Schon in den Vierziger-Jahren versuchte man im Großen, denselben in Cyanverbindungen zu überführen, jedoch nicht mit rentablem Erfolge, ebensowenig ist der Vorschlag, durch Ueberleiten einer Mischung von Salzsäure und Luft über mit Eisenchlorid oder Manganchlorür getränkte glühende Coke Salpetersäure zu erzeugen, von praktischer Bedeutung. In der neuesten Zeit haben Victor Alder in Wien und L. Mond in Northwich mehrfach Patente auf die Ueberführung des atmosphärischen Stickstoffes in Cyanverbindungen, welche sich durch Wasserdampf in Ammoniak überführen lassen, genommen. Jedoch sind dieselben im Großen nicht zur Ausführung gekommen und haben wenig Aussicht dazu, nachdem das Ammoniak in den letzten drei Jahren im Preise gerade auf die Hälfte gesunken ist. Man ist noch immer als einzige Ammoniakquelle auf die stickstoffhältigen organischen Stoffe angewiesen, welche zum Theil durch Fäulniß, zum Theil durch trockene Destillation insbesondere mit Kalk gemengt, Ammoniak entwickeln. Zu den ersteren gehört u. A. der Harn; der in demselben enthaltene Harnstoff zerfällt in Folge eines eigenthümlichen Hefepilzes, dessen Keime in der Luft verbreitet sind, in kohlensaures Ammoniak, dessen Ammoniak durch Zusatz von Kalk und Erhitzen gewonnen werden kann. Man ist jedoch nur an sehr wenigen Orten in der Lage, den ohnehin nur als schwache Lösung zu betrachtenden Harn (er enthält im Liter 10·8 Gr. Stickstoff) unverdünnt zu erhalten, und man ist daher auf die andere Gewinnungsart, die trockene Destillation stickstoffhältiger organischer Substanzen angewiesen. Früher diente hierzu ausschließlich der Kameelmist, später kamen die Knochen hinzu, welche man zum Zwecke ihrer Verwendung als Knochen-

kohle für Reinigung der Zuckersäfte in großen Quantitäten zu verkohlen hatte, und andere Abfälle, wie Loden, Hufe, Wollabfälle, deren Kohle man in der Fabrikation von Blutlaugensalz benöthigte. Bis vor wenigen Jahren wurde der bei weitem größte Theil des Ammoniaks als Nebenproduct bei der Gasbereitung gewonnen. Die Gase, welche sich bei der Coakerei in Coaksöfen entwickelten, gingen unbenützt in die Luft und mit ihnen das darin enthaltene Ammoniak, weil man in geschlossenen Coaksöfen keinen so guten Coaks erhalten konnte, als bei der gewöhnlichen primitiven Art. Seit circa vier Jahren jedoch ist hierin ein Umschwung eingetreten. Die Coakereien, welche neben sehr gutem Coaks Theer und Ammoniak gewinnen, breiten sich immer mehr aus und ist es besonders das System von Dr. C. Otto in Dahlhausen, welches zur Einführung gelangt. Die Steinkohlen enthalten nämlich 0·2—2% Stickstoff, welcher sich in den Destillationsproducten in verschiedenen Formen wiederfindet; aus diesem Grunde enthält auch die von jeder Heizung mit Steinkohlen abziehende Feuerluft, Ammoniak, welches man zu gewinnen jedoch bisher vergeblich versucht hat. Die ammoniakhaltigen Producte sind folgende:

1. Die zugleich mit dem Theer sich condensirende Flüssigkeit, das Condensationswasser;

2. das Waschwasser, welches durch das Waschen des Gases in den Waschgefäßen, den sogenannten Scrubbers, entsteht;

3. die zur trockenen Reinigung des Gases dienende, sogenannte Laming'sche Masse, welche aus einem Gemenge von Eisensalzen (in der Regel von Eisenvitriol) mit Kalk und Sägespänen besteht.

Das erstgenannte Product ist die reichste Quelle, während das zweite schon so verdünnt sein kann, daß seine

Verarbeitung nicht mehr lohnt; ist ja schon das erste eine so schwache Lösung, daß im günstigsten Falle 20—25 Gr. Ammoniak im Liter enthalten sind, und zwar als einfach und doppeltkohlensaures, schwefelsaures, unterschwefligsaures Ammoniak, Schwefelammonium, Cyanammonium und Schwefelcyanammonium. Wie schwankend der Gehalt an diesen verschiedenen Verbindungen ist, geht aus der nachstehenden Tabelle hervor, welche angiebt, wie viel Gramm in 1 Liter enthalten sind.

	Chemnitz Zwickauer Kohle	Andere Stadt in Sachs. dgl	Bonn Ruhrkohle	Trier Saarkohle	Zürich Saarkohle
Ammoniak im Ganzen . .	12·09	9·40	18·12	15·23	3·47
Unterschwefligs. Ammoniak	1·536	1·628	5·032	2·072	0·296
Schwefelammonium . . .	0·340	0·646	6·422	2·408	1·428
Doppelt kohlens. Ammoniak	1·050	1·470	2·450	33·763	5·856
Einfach kohlens. Ammoniak	4·560	7·680	33·120		
Schwefelsaures Ammoniak	0·462	0·858	1·320	4·922	1·926
Chlorammonium	30·495	17·120	3·745		
Ammoniaksalze im Ganzen	38·943	29·402	51·883	43·225	9·506

In Folge dieser großen Verdünnung ist es nur an Orten, wo das Brennmaterial sehr billig ist, möglich, durch Eindampfen des Gaswassers mit Zusatz von Schwefelsäure das Ammoniak als schwefelsaures Salz zu gewinnen. Vielmehr wird in den beiweitem zahlreichsten Fällen die Flüchtigkeit des reinen und kohlensauren Ammoniaks und die Zersetzbarkeit der Ammoniaksalze durch Kalk zu seiner Gewinnung benützt, indem man es durch Erhitzen austreibt und — wenigstens für landwirthschaftliche Zwecke — von Schwefelsäure absorbiren läßt. Da mit der verhältnißmäßig geringen Menge Ammoniakdämpfe zu viel Wasser übergehen und die vorgeschlagene Säure verdünnen würde, sowie um

an Brennmaterial zu sparen, benützt man ähnliche Principien wie in der Spiritus-Rectification, doch giebt es auch viel einfachere. Der einfachste ist ein gewöhnlicher Dampfkessel, in welchem das Gaswasser, mit der zur Zersetzung der Ammoniaksalze nothwendigen Menge Kalkmilch gemischt, erhitzt wird; das sich entwickelnde Ammoniakgas wird in ein Gefäß, welches mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, geleitet. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis die aus einem Probirhahn herausblasenden Dämpfe rothes Lackmuspapier nicht mehr blau färben. Man kann jedoch beträchtliche Mengen Brennmaterial sparen, wenn man anstatt eines Kessels zwei in der Art verbindet, daß die sich aus dem einen entwickelnden Dämpfe in den anderen übertreten können; man braucht auf diese Weise immer nur einen Kessel im frisch gefüllten Zustande anzuheizen, denn die aus dem anderen sich entwickelnden Wasserdämpfe erhitzen, in den zweiten geführt, das Gaswasser in demselben so stark, daß auch aus ihm Ammoniakdämpfe entweichen. Man heizt also zunächst den ersten Kessel direct und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in den zweiten, welcher auf diese Weise ebenfalls zum Sieden und zur Entbindung des Ammoniakmateriales gebracht wird.

Ist der erste Kessel vollständig abgetrieben, so wird er abgelassen und frisch gefüllt, während jetzt der andere direct geheizt wird und die Dämpfe von diesem in den ersten geführt werden. Da in dem Gaswasser auch kohlensaures und schwefelsaures Ammoniak vorhanden sind, so wird durch den Kalkzusatz kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk niedergeschlagen, welcher leicht am Kessel anbrennt und dadurch nach Art des Kesselsteines zu häufigen Reparaturen Veranlassung giebt; deshalb ist es zweckmäßig, die Kessel mit Rührwerken zu versehen. In einer Fabrik in Berlin sind

drei Kessel mit einander combinirt, und zwar so, daß zwei derselben (von 50 Hektoliter Inhalt) direct erhitzt werden und der dritte durch die sich aus diesen beiden entwickelnden Dämpfe. Ein ebenfalls einfacher Apparat, welcher auch den Vorzug hat, daß nicht so große Mengen unlöslicher Kalkverbindungen sich niederschlagen, ist nach Rümpler der folgende (Fig. 2): A ist ein kleiner Dampfkessel, der aus der Cisterne, in welcher sich das Gaswasser befindet, gefüllt wird. Erhitzt man nun zum Sieden, so entweicht aus dem

Fig. 2.

Wasser das freie und das kohlensaure Ammoniak, das Schwefel- und das Cyanammonium, welche sämmtlich leichtflüchtige Verbindungen sind, durch das auf dem Kessel befindliche weite gußeiserne Rohr a in das Rohr g und schließlich, wenn die Hähne d und f geschlossen sind, durch das Rohr c in den mit Blei ausgeschlagenen und zum Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Holzbottich C. Die Schwefelsäure absorbirt diese Gase und Dämpfe sehr heftig, so daß es sich ereignen kann, daß sie in den Kessel A zurücksteigt.

Um dies zu verhindern, befindet sich am oberen Ende des Rohres c ein Ventil h, welches sich nach innen öffnet

und atmosphärische Luft eintreten läßt, sobald die Säure in c zu steigen beginnt, d. h. also, wenn der Luftdruck im Apparate geringer ist als der äußere. Nachdem man das Kochen einige Zeit fortgesetzt hat, öffnet man den Probirhahn bei d, um mit rothem Lackmuspapier zu prüfen, ob die sich entwickelnden Dämpfe noch wesentliche Mengen Ammoniak enthalten. Ist dies nicht der Fall, so läßt man das Wasser in den neben A etwas tiefer stehenden größeren Kessel B übertreten. Zu diesem Zwecke ist an den Rückwänden der Kessel ein Rohr angebracht, selbstverständlich so, daß es nicht vom Feuer bespült werden kann. Man braucht dann nur die Hähne e, f und die beiden an der Rückwand der Kessel befindlichen Abflußhähne zu öffnen.

Im Kessel B vermischt man das übergetretene Wasser mit Kalkmilch, füllt A mit frischem Gaswasser und erhitzt, nachdem die Abflußhähne wieder geschlossen sind, beide Kessel zum Sieden. Während nun im Kessel A der schon beschriebene Proceß von Neuem vor sich geht, entwickelt sich in B fast reines Ammoniakgas, welches durch Zersetzung des in dem schon abgekochten Gaswasser noch enthaltenen Chlorammoniums und schwefelsauren Ammoniaks durch den Aetzkalk gebildet wird. Auch diese Gase treten in die Schwefelsäure des Bottichs C. Hat man sich am Probirhahn überzeugt, daß alles Ammoniak ausgetrieben ist, so kann man das in B befindliche Wasser als erschöpft betrachten, und läßt es daher weglaufen. Zu diesem Zwecke befinden sich an dem rückwärtigen Rohre durch Holzpfropfen verschlossene Stutzen; durch Oeffnen derselben und des zum Kessel gehörigen Hahnes läßt man die Flüssigkeit ab.

Rationeller, aber auch complicirter, ist der Apparat von Mallet (Fig. 3). Er besteht aus drei gußeisernen Kesseln C, C', C" von 800 Liter Inhalt, welche stufenförmig so

übereinander aufgestellt sind, daß ihr Inhalt aus dem einen in den anderen fließen kann. C ist fast bis zu seinem obersten Rande mit Mauerwerk umgeben und wird durch die Feuerung bei F geheizt; die in Zügen um ihn herumstreichende Feuerluft heizt dann noch den Kessel C'. Die aus dem Kessel C entweichenden Dämpfe werden durch T nach dem Boden von C' geführt und treten nach Durchstreichung

Fig. 3.

dessen Inhaltes durch T' nach C". Nachdem sie auch hier durchpassirt sind, gehen sie durch das Rohr T" in ein Schlangenrohr, welches durch frisches Gaswasser in dem Bottich M gekühlt wird; ein zweites Schlangenrohr in dem kleineren Gefäße M' vollendet die Kühlung, worauf die Ammoniakdämpfe von der in P befindlichen Schwefelsäure, welche durch einen bis auf den Boden reichenden Trichter K eingefüllt wird, absorbirt werden; allenfalls noch von dort entweichende Dämpfe werden durch die Schwefelsäure in R zurückgehalten. Nachdem aus dem ersten Kessel C das

Ammoniak vollständig abgetrieben ist, wird sein Inhalt durch x abgelassen, der von C' nach C'', von C nach C' durch das Oeffnen von entsprechenden Hähnen geschafft und C'' mit frischem Ammoniakwasser, welches bisher zur Kühlung in M diente, durch ein Uebersteigrohr gefüllt, indem man gleichzeitig durch ein Mannloch die entsprechende Menge Kalkmilch dazumischt. Die Rührapparate A, A', A'' dienen dazu, das Absetzen und Anbrennen der Kalkverbindungen zu verhindern.

In neuerer Zeit sind mehrfach Apparate für continuirlichen Betrieb construirt worden, welche mit den in den Ammoniak-Sodafabriken gebräuchlichen Destillations-Apparaten für die chlorammoniumhaltigen Laugen große Aehnlichkeit haben.

Sehr verbreitet ist der Apparat von Dr. Grüneberg in Kalk bei Köln (Fig. 4). Er besteht im Wesentlichen aus einem verticalen Kessel A mit einem inneren, unten hervorragenden Kesselrohr aa, einer Colonne B und dem zwischen Kessel und Colonnen eingeschalteten Kalkgefäße C. Die Flüssigkeit geht aus dem Reservoir F durch das Rohr ss in die Schlange des Vorwärmers E und tritt von hier aus durch das Rohr ll in die Colonne B ein. Die Flüssigkeit passirt die Abtheilungen der Colonne, wobei sie durch die aus dem unteren Kessel aufsteigenden Ammoniak- und Wasserdämpfe erwärmt und dadurch zum großen Theil von dem in ihr enthaltenen flüchtigen Ammoniak befreit wird. Das nur mehr noch die nichtflüchtigen Ammoniakverbindungen enthaltende Wasser gelangt aus der Colonne in das Kalkgefäß C, in welches aus einem Reservoir G durch das Rohr e zeitweise Kalkmilch zugeführt wird, behufs Zersetzung der nicht flüchtigen Ammoniakverbindungen. Die Vermischung der Kalkmilch mit dem Ammoniak-

wasser wird durch die Dämpfe aus dem Kessel bewirkt, welche durch die Rohre f f aufsteigen; dieselben sind an ihrem unteren Ende geschlossen und mit seitlichen Sieblöchern versehen, durch welche die Dämpfe in feinen Strahlen

Fig. 4.

die Flüssigkeit durchströmen und somit eine innige Mischung des Kalkes mit dem Ammoniakwasser ermöglichen. Das derart im Kalkgefäß zerlegte und nur noch flüchtiges Ammoniak enthaltende Wasser fließt in dem Maße, in welchem es aus der Colonne zutritt, aus dem Kalkgefäß durch das Ueberfallrohr c und b in das Kesselrohr a a und setzt

unterhalb des Siebbodens d die mitgeführten Kalktheile ab. Da der untere Theil des Kesselrohres a a nicht mit dem Feuer der Kesselheizung in Berührung kommt, kann ein Anbrennen des Kalkes nicht stattfinden. Vom Boden des Kesselrohres a steigt das Wasser in die Höhe und fließt in den Kessel A über, welcher durch die ihn umgebenden Feuerzüge erwärmt wird. Die Strömung des Wassers geht in diesem Kessel nach unten, entgegen der Richtung der Heizgase, und findet hier die Austreibung des in der Flüssigkeit noch enthaltenen Ammoniaks statt, welches mit den in a entwickelten Wasserdämpfen durch die Rohre f f in das Kalkgefäß und die Colonne tritt.

Das gesammte entwickelte Ammoniak aus Kessel, Kalkgefäß und Colonne in Gemeinschaft mit einem Antheil von Wasserdämpfen wird aus dem oberen Theil der Colonne durch das Rohr k abgeführt. Das von Ammoniak befreite Wasser fließt vom Boden des Kessels a durch das Rohr h und das als Wasserverschluß dienende Gefäß J ab und wird durch das Rohr n in den Abflußcanal w geführt. Ein Hahn r am Kesselrohr a a, Hähne am Kessel A und am Kalkgefäß C erlauben, deren Inhalt, wenn nöthig, zu entleeren und Mannlöcher gestatten die Reinigung der Gefäße.

Die Dämpfe aus der Colonne B werden durch die Rohre k_1 und k_2 in die Gefäße K_1, resp. K_2 geführt, welche Schwefelsäure enthalten. Diese beiden Gefäße sind abwechselnd in Benützung, so daß das eine sich im Betrieb befindet, während das andere von den Zuführungsrohren der Ammoniakdämpfe und auch dem Rohre u abgeschlossen ist, so daß es von dem darin gebildeten schwefelsauren Ammoniak entleert werden kann. In dem in Benützung befindlichen Gefäße findet die Verbindung des zuströmenden Ammoniaks mit der Schwefelsäure statt, und zwar unter

so starker Wärmeentwickelung, daß sämmtliches überschüssige Wasser in Dampfform entweicht. Diese Wasserdämpfe gehen vermischt mit den nicht condensirbaren Gasen und empyreumatischen Oelen, die aus der verarbeiteten ammoniakalischen Flüssigkeit herrühren, durch das Abzugsrohr u in das Gefäß E, und nachdem sie letzteres in seiner ganzen Höhe durchzogen haben, durch das Rohr v über die Feuerung des Kessels A, wo die übelriechenden Gase verbrennen.

In dem Gefäße E befindet sich eine Schlange, durch welche das aus dem Reservoir F mittelst des Rohres s s abfließende und zu verarbeitende Ammoniakwasser strömt und hier vorgewärmt wird, bevor es durch das Rohr l l in die Colonne eintritt. Das in dem Kasten K' und K" producirte schwefelsaure Ammoniak wird in den Abtropfkasten L übergeschöpft. Die anhängende Mutterlauge fließt in den Behälter M ab, während das nun fertige schwefelsaure Ammoniak zur weiteren Abtrocknung auf geneigte Ebenen geworfen wird.

Dieser Apparat zeigte, in kleinerem Maßstabe ausgeführt, den Uebelstand, daß die Räume A so eng waren, daß sie bei der zeitweilig erforderlichen Reinigung nicht befahren werden können. Es ist nun für solche kleinere Apparate die Verbesserung durchgeführt, den Hauptkessel A (Fig. 5) statt in zwei concentrische Abtheilungen durch Scheidewand z in zwei nebeneinander liegende Abtheilungen L und m zu theilen und die Circulation, welche von dem Ueberfallrohr b ausgeht, in der Abtheilung L beginnen zu lassen und in der Abtheilung m zu beenden. Der Weg, welchen die Flüssigkeit vor ihrem Austritt aus dem Rohre h durchzumachen hat, erleidet hiedurch keine Kürzung und ein Anbrennen des durch das Ueberfallrohr b in den Kessel A gelangenden Kalkschlammes ist vermieden durch Höherlegen

der Feuerzüge, welche nun erst an dem Punkte x beginnen, also den unteren Theil des Kessels kalt lassen. Außerdem

Fig. 6.

Fig 5.

ist das Abschlußrohr h nach außen gelegen, was sich bei vorkommenden Verstopfungen als zweckmäßig erweist.

Eine weitere Verbesserung des Apparates zeigt Fig 6. (D. R.-P. Nr. 33320): Die Flüssigkeit tritt oben bei a in die obere Colonne, durchfließt dieselbe, den aufsteigenden Dämpfen entgegen, so daß das flüchtige Ammoniak ausgetrieben wird. Von der unteren Colonne b tritt das Wasser durch das Rohr c nach dem Kalkgefäße d über, in welchem durch Zuführung von Kalkmilch das gebundene Ammoniak frei wird. Die so behandelte Flüssigkeit gelangt dann durch das Rohr e nach dem Schlammsacke f und von da durch Ueberlaufen über die einzelnen Treppen der Colonnen nach dem Ablaufe g. Umgekehrt tritt der zum Destilliren dienende Dampf durch das mit Löchern versehene Schlangenrohr h unten bei der Treppencolonne ein, steigt durch die concentrischen Scheidewände i gezwungen, an der Colonne hoch, geht durch die Rohre k in die Mantelrohre l, welche den Dampf zwingen, die Flüssigkeit im Kalkkessel zu durchstreichen und steigt dann durch m nach der oberen Colonne, welche er, mit den Ammoniakdämpfen gemischt, bei n verläßt. Somit kommt das abgetriebene Wasser, welches nur noch einen Theil des durch Kalk frei gemachten Ammoniaks enthält, auf der Treppencolonne in innigste Berührung mit dem frisch zutretenden Dampfe.

Aus neuerer Zeit stammt auch der Feldmann'sche Apparat (D. R.-P. Nr. 21708). Derselbe besteht im Wesentlichen aus der Colonne A (Fig. 7), dem Zersetzungsgefäß B und der Nebencolonne C. Zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak gelangt das Gaswasser aus dem Behälter a in das Gefäß b mit Schwimmkugel zur Erzielung eines gleichmäßigen Zuflusses, von hier durch das Rohr c in das Röhrensystem des Vorwärmers J und tritt darauf durch das Rohr d in die oberste Kammer der Colonne A. Von hier gelangt dasselbe durch Ueberlaufrohre u von

Kammer zu Kammer, wird in jeder derselben durch den unter der Glocke austretenden Dampf aufgekocht und fließt, von allen flüchtigen Ammoniakverbindungen befreit, durch

Fig. 7.

ein langes Ueberlaufrohr z bis fast auf den Boden des Zersetzungsgefäßes B. In dieses wird in gewissen Zwischenräumen durch die Pumpe G Kalkmilch eingeführt, um die vorhandenen nichtflüchtigen Ammoniakverbindungen zu zersetzen, während durch eine besondere Dampfeinströmung p

das eintretende Gaswasser beständig mit Kalkmilch vermischt wird. Diese Dampfeinströmung wird so regulirt, daß das zersetzte Gaswasser bei der Höhe des Gefäßes B und unter Mitwirkung eines darin angebrachten Siebbodens, um die Wallungen zu brechen, vom überschüssigen Kalke befreit und geklärt, durch das gebogene Ueberlaufrohr e in die Nebencolonne C überläuft. In den einzelnen Kammern dieser Colonne wird das Aetzammoniak abgetrieben, das erschöpfte Wasser sammelt sich in der Abtheilung D und läuft von hier durch Hahn f, welcher nach dem Flüssigkeitszeiger gestellt wird, ununterbrochen ab.

Der für die Destillation erforderliche Dampf tritt durch das Rohr g in die Colonne C, wird hier durch die gezahnten Glocken o gezwungen, in sämmtlichen Abtheilungen die Flüssigkeit zu durchbrechen, geht durch das Rohr b in die Colonne A, durchströmt auch hier die Flüssigkeit in sämmtlichen Kammern und entweicht mit dem gesammten Ammoniak durch das Abzugsrohr i, um unter der Bleiglocke F in die Schwefelsäure des offenen Bleikastens O zu treten. Das Ammoniak wird von der Schwefelsäure gebunden, die nicht absorbirten übelriechenden Gase treten durch das Rohr k in den Vorwärmer J. Das hier gebildete Wasser fließt durch das Rohr m ab, die nicht verflüchtigten Gase werden durch Rohr l in eine Feuerung geleitet, wo sie, fast frei von Wasserdampf, nunmehr vollständig verbrennen.

Um das Arbeiten mit Kalk und den Kalkschlamm innerhalb des Apparates zu umgehen, kann auch das rohe Ammoniakwasser (D. R.-P. Nr. 31237) in einen Behälter gebracht und mit Kalkmilch oder trockenem Kalkhydrat in bekanntem Verhältnisse mittelst Rührwerk innig vermischt werden. Nach beendeter Zersetzung wird das Gemisch einer

Filterpresse oder Schlendertrommel zugeführt, die feste Masse von der Flüssigkeit abgeschieden und letztere der Destillation zugeführt. Nach Abscheidung der Kalkverbindungen geht die Destillation leichter von statten.

Das gewonnene schwefelsaure Ammoniak ist in der Regel ziemlich rein und enthält 24—25% Ammoniak (gewöhnlich 24·0% Ammoniak = 95·4% schwefelsaures Ammoniak).

Hingegen ist das besonders von England aus unter der Bezeichnung »Rohammoniak« in den Handel kommende Ammoniaksalz sehr unrein. Es wird durch Auslaugen der Laming'schen Masse gewonnen, welche zur Reinigung des Leuchtgases dient, und aus Sägespänen, gemischt mit Kochsalz, Kalk und Eisenvitriol, besteht. Nicht allein, daß die Menge des darin enthaltenen schwefelsauren Ammoniaks verhältnißmäßig sehr gering ist, sind darin zwei Verbindungen in großer Menge vorhanden, welche jede für sich auf den Pflanzenwuchs von schädlichem Einflusse ist. Die eine ist das schon oben genannte Rhodanammonium, das sogar bis zu 74% darin gefunden wurde, die andere ist der Eisenvitriol.

3. Stickstoffhaltige thierische Abfälle.

Der thierische Organismus enthält in seinen sämmtlichen Theilen, mit Ausnahme des Fettgewebes, bedeutende Mengen von Stickstoff, und zwar gewöhnlich in einer derartigen Form, daß er unter dem Einflusse des Bodens, beziehungsweise der Luft und des Wassers, leicht in Ammoniak oder Salpetersäure übergeführt werden kann. Aus diesem Grunde sind die Abfälle bei den zahlreichen Gewerben, welche sich mit der Verarbeitung thierischer Producte be-

schäftigen, eine reichliche Quelle für die Herstellung von Dünger, die man aber durchaus noch nicht in dem ihr zukommenden Maße würdigt und benützt, was erst dann der Fall sein wird, wenn die gegenwärtig und noch für einige Jahrzehnte hinaus reichlich fließende Stickstoffquelle der Guanolager erschöpft sein wird.

1. Das Blut.

Aus dem Blute baut sich der ganze Thierkörper auf und es enthält daher die sämmtlichen Bestandtheile desselben nur in beträchtlicher Verdünnung. Es sind nämlich enthalten in dem Blute vom

	Ochsen	Kalb	Schaf	Schwein
Wasser	79	80	79	80
Feste Bestandtheile . . .	21	20	21	20
	100	100	100	100

Neben den festen Bestandtheilen sind an Pflanzennährstoffen enthalten:

Stickstoff	3·2	2·9	3·2	2·9
Schwefelsäure . .	0·04	0·06	0·04	0·09
Kali	0·06	0·08	0·05	0·15

Das Blut besteht physiologisch aus den Blutkörperchen, kreisrunden Scheiben von gelblicher Farbe und dem sogenannten Plasma, welches eine Auflösung des Faserstoffes in dem sogenannten Serum, dem Blutwasser, darstellt. Erlischt die Lebensthätigkeit, so erfolgt eine Gerinnung des Blutes; der in dem Plasma gelöste Faserstoff scheidet sich aus seiner ihn aufgelöst haltenden Flüssigkeit, dem Blutserum, aus und schließt dabei die Blutkörperchen ein; es bildet sich der sogenannte Blutkuchen, eine dunkelrothe,

elastische geléeartige Masse, deren Form von der des Gefäßes, in dem die Gerinnung stattfindet, abhängig ist.

Beschleunigt wird diese Gerinnung durch starke Bewegung und eine die Blutwärme übersteigende Temperatur. Beide Momente benutzt man zur Gewinnung des Blutmehles, dessen Bedeutung übrigens durch die immer mehr um sich greifende Verwendung des Blutalbumins sehr abgenommen hat. Man verfährt zur Gewinnung des Blutmehles nach Rümpler folgendermaßen: Man läßt dasselbe in Portionen von 20 bis 60 Centnern in einen hölzernen Bottich (Fig. 8) oder in einen schmiedeisernen Kasten fließen, in welchem etwa 15 Ctm. über dem Boden ein hölzerner (oder eiserner) Siebboden C angebracht ist, der mit einem weitlöcherigen Gewebe oder einer Weidenhorde bedeckt ist.

Das kupferne Dampfrohr b ist in seinem horizontalen Schenkel mit nicht zu engen Löchern versehen, am Ende offen.

Durch Oeffnen des Hahnes a läßt man nun Dampf in das Blut eintreten und rührt dabei kräftig um. Nach etwa einer Stunde hat sich dasselbe durch Gerinnen des Eiweißes in eine dicke, durch und durch flockige Masse verwandelt; man stellt dann den Dampf ab, zieht den Stößel d und läßt das schwach röthliche Blutwasser ablaufen. Ist die Arbeit mit Sorgfalt vorgenommen worden, so enthält letzteres nur circa 3·92% trockenen Rückstand, mit 10·98% Stickstoff, also im Ganzen nur etwa 0·42% Stickstoff, und ist daher nicht mehr verarbeitungswürdig. Das nach ungefähr einer Stunde vollständig abgetropfte Gerinnsel ist nicht von constanter Zusammensetzung; je nachdem es aus feineren oder gröberen Flocken besteht, enthält es mehr oder weniger Wasser. Will man dasselbe als reinen Stickstoffdünger, als Blutmehl in den Handel

bringen, so wird es in Trockenstuben getrocknet und dann zu einem feinen Pulver gemahlen, was wegen der spröden Natur der getrockneten Masse leicht von Statten geht.

Die Ausbeute an trockenem Blute ist annähernd 20% des frischen, was auch mit den oben angeführten Zahlen über die ungefähre Zusammensetzung des letzteren übereinstimmt. Das reine Blutmehl ist von rothbrauner Farbe und enthält 14—15% Stickstoff nebst 7—8% Asche.

Fig. 8.

Manche Fabrikanten setzen dem Blute vor dem Kochen 1—2% concentrirter Schwefelsäure zu, um ein rascheres Gerinnen zu bewirken, doch ist dieser Zusatz vollkommen unnöthig.

Auf Grund einer von Payen gemachten Entdeckung läßt sich das Blutmehl auch in der folgenden, sehr einfachen und von Heinson Huch in Braunschweig zuerst praktisch durchgeführten Weise darstellen:

Man vermengt das frische Blut mit 3% gebranntem Kalk, worauf dasselbe zu einem Kuchen erstarrt, der ziemlich schnell und ohne Fäulniß und Stickstoffverlust an der Luft austrocknet und ein geruchloses und sich gut conservirendes Pulver bildet. K. Birnbaum fand, daß schon ein Zusatz von 1·3% Kalk für diesen Zweck ausreichend ist. Kalbsblut, das sich selbst überlassen wurde, bis es an der Luft getrocknet war,

hinterließ einen Rückstand von 11·17% Stickstoffgehalt; auf dem Wasserbad eingedampftes Kalbsblut lieferte einen Rückstand von 13·5% Stickstoff, während mit 1·34% Kalk versetztes Blut einen Rückstand mit 15·14% Stickstoff ergab (Wagner).

In eben solcher Weise wie das Blut werden auch die Fleischtheile von gefallenen oder geschlachteten Thieren verarbeitet, nämlich zuerst gekocht, dann getrocknet und gemahlen. Beim Kochen scheidet sich Fett an der Oberfläche aus, welches abgeschöpft wird und entweder nach Art des Knochenfettes (s. u.) oder als Talg oder als Fett für die Seifendarstellung verkauft wird.

Die Behandlung der Lederabfälle, Sohlen u. s. f. auf dieselbe Weise, d. i. mittelst Dämpfen, wie dies auch mit den anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln, den Knochen, dem Horn, geschieht, ist nicht durchführbar, weil sich das Leder zu einer breiigen Masse erweicht und dadurch theilweise der Einwirkung des Dampfes entzieht. Außerdem findet ein bedeutender Stickstoffverlust durch das Dämpfwasser statt, welches sich sehr stark mit Leim sättigt.

Man gelangt besser durch Darren und nachfolgendes Mahlen zum Ziel, wodurch der ganze Stickstoffgehalt erhalten wird; er schwankt zwischen 5 und 9%. Zum Zerreißen des gedarrten Leders dient ein von Friedrich construirter Reißwolf, welcher auf dem Princip des Carr'schen Desintegrators beruht und sich von diesem auch nur dadurch unterscheidet, daß er nur ein Paar Körbe besitzt und daß die Stäbe derselben mit stählernen Spitzen besetzt sind; das Material wird dadurch zerrissen. Das Ledermehl kann bis 9% Stickstoff und 16% Phosphorsäure enthalten. Doch schwankt derselbe ungemein, insbesondere bei den alten Sohlen, welche neben Zwirn, Stiften

u. s. f. noch mehr oder minder bedeutende Quantitäten Sand und Erde enthalten; neue Lederschnitzel, von der Verarbeitung in den Werkstätten der Lederarbeiter herrührend, sind von bedeutend besserer Qualität.

Alle diese eben genannten Materialien werden vielfach zur Erhöhung des Stickstoffgehaltes in niedrigprozentigen Superphosphaten benutzt. Für diesen Zweck kann man sie bedeutend leichter verwenden, wenn man anstatt der Mahlung u. s. f. eine Lösung in Schwefelsäure vornimmt und diese benutzt; man erspart dadurch an Allem und kommen wir später noch einmal darauf zurück.

Bestimmung des Stickstoffes.

Die Bestimmung des Stickstoffes ist nach den verschiedenen Arten stickstoffhaltiger Düngemittel verschieden.

1. Im Chilisalpeter.

Die Bestimmung der Salpetersäure aus der Menge Eisen, welche sie zu oxydiren im Stande ist, ist ziemlich umständlich und man benützt daher lieber ihre Eigenschaft, in höherer Temperatur durch beständigere Säuren ausgetrieben zu werden. Man kann sich dazu entweder der Kieselsäure, gleichviel ob in der Form von künstlich dargestellter oder von feinst gepulvertem Quarze bedienen, oder des doppeltchromsauren Kalis. Erstere muß vor dem Gebrauche ausgeglüht sein, letzteres schmilzt man in einer

Porzellanschale und läßt es dann erkalten; dabei zerspringt der geschmolzene Kuchen nach dem Erstarren in ein feines, sofort brauchbares Pulver. Würde man den Chilisalpeter in dem Zustande, wie er im Handel vorkommt, zu dieser Bestimmung benützen, so würde man die nie fehlende zwischen 1 und 3% betragende Feuchtigkeit als Salpetersäure mitbestimmen. Man muß daher in der Probe vorher den Feuchtigkeitsgehalt bestimmen, indem man eine gewogene Menge vorsichtig schmilzt und erkalten läßt. Man pulvert diesen geschmolzenen Kuchen, wägt eine bestimmte Menge davon ab und mischt sie im Tiegel mit der drei- bis vierfachen Menge Kieselsäure oder geschmolzenen doppeltchromsauren Kalis; nach nunmehr vorgenommener Wägung des Tiegels sammt Inhalt glüht man denselben anhaltend und wägt nach dem Erkalten. Der Verlust ergiebt die Menge Salpetersäure, welche mit 0·259 multiplicirt den Gehalt an Stickstoff und mit 1·574 den an salpetersaurem Natrium ergiebt. Man muß jedoch in Rechnung ziehen, daß der Gehalt auf diese Weise in dem trockenen Salpeter gefunden wurde, und hat demgemäß noch eine Reduction eintreten zu lassen. Nehmen wir z. B. an, der Salpeter hätte 2·5% Feuchtigkeit enthalten und in dem getrockneten Salpeter ein Gehalt von 60·1% Salpetersäure, entsprechend

$$108 : 170 = 60{\cdot}1 : x, \quad x = 96$$

96% salpetersaures Natrium, gefunden worden, so würde sich dies, da das Muster nur 100 — 2·5 = 97·5% Trockensubstanz enthält, nach der Proportion

$$100 : 96 = 97{\cdot}5 : x, \quad x = 93{\cdot}7$$

auf 93·7% salpetersaures Natrium in dem Muster berechnen.

Eine derartige Salpetersäurebestimmung dürfte in der Regel hinreichen; sie ist auch dann anwendbar, wenn der

Salpeter mit den gewöhnlichen Zusätzen, Kalisalzen, Kochsalz, Glaubersalz u. dgl., verfälscht ist.

2. Im schwefelsauren Ammoniak.

Es kann dies auf mehrere Weisen geschehen. Die eine beruht darauf, daß das Ammoniak aus seinen Verbindungen durch Kali- oder Natronlauge ausgetrieben wird, daß man dasselbe von einer bestimmten Menge titrirter Säure absorbiren läßt und durch Titriren bestimmt, wie viel von ihr durch das Ammoniak neutralisirt worden ist. Man benützt dazu den umstehenden Apparat (Fig. 9). Er besteht aus einem geräumigen Kolben A, welcher durch eine Kautschukkappe mit zwei Oeffnungen (oder auch einen derartigen Kautschukpfropfen, welcher in der einen Oeffnung ein Glasröhrchen, das in ein solches von Gummi endet, trägt) verschlossen ist. Diese eine Oeffnung wird durch einen Quetschhahn verschlossen, durch die andere führt eine rechtwinklig gebogene Kugelröhre B, welche mit dem in eine ausgezogene Spitze endenden birnförmigen Rohre C verbunden ist. Die Spitze taucht in die Flüssigkeit des Kölbchens D, welche aus einem abgemessenen Quantum titrirter Schwefelsäure besteht. Man erkennt den dichten Verschluß des Apparates daran, daß bei Annäherung einer Flamme an A aus der Spitze von C Luftblasen durch die Säure in D treten. In A bringt man die abgewogene Menge des zu untersuchenden schwefelsauren Ammoniaks mit nicht zu concentrirter Natronlauge zusammen, erhitzt und unterhält eine Stunde lang ein gelindes Kochen. Es darf nicht stürmisch sein, weil sonst möglicher Weise trotz der Kugelröhre etwas Natronlauge in die Vorlage hinübergerissen und die Analyse daher beeinträchtigen würde.

Das birnförmige Rohr hat den Zweck, ein durch die starke Absorption vielleicht verursachtes Zurücksteigen der Flüssigkeit aus D zu verhindern. Man erkennt das Ende der Operation daran, daß, wenn man an den geöffneten Quetschhahn des Kolbens A ein Stückchen rothes Lackmuspapier hält, dasselbe nicht mehr von den dort ausströmenden Dämpfen gebläut wird. Man nimmt dann den Apparat auseinander, bringt die Säure von D in ein Becherglas und spült D wie das Rohr C gut mit Wasser in dasselbe aus. Titrirt man jetzt die Säure mit alkalischer Maß-

Fig. 9.

flüssigkeit, so kann man aus der durch das Ammoniak nicht neutralisirten Menge den Stickstoffgehalt des Ammoniaks berechnen. Selbstverständlich muß man Säure in D im Ueberschuß anwenden. Angenommen, wir hätten zur Zersetzung in A 0·5 Gr. eines schwefelsauren Ammoniaks angewendet und zur Absorption in D 15 Kbcm. Normal-Schwefelsäure (im Liter 40 Gr. Schwefelsäure); nach vollendeten Kochen hätten wir 8·4 Kbcm. reine Normal-Kalilauge (also von gleicher Stärke wie die Schwefelsäure) verbraucht, so wären durch das ausgetriebene Ammoniak 15 — 8·4 = 6·6 Kbcm. Schwefelsäure neutralisirt worden. Jeder Kubikcentimeter derselben entspricht der äquivalenten

Menge Ammoniak oder schwefelsaures Ammoniak, nämlich 40 Schwefelsäure = 17 Ammoniak = 66 schwefelsaures Ammoniak, mithin, da die angewandte Schwefelsäure Normallösung war (siehe oben S. 46), 6·6 × 0·017 = 0·1082 Ammoniak, oder 6·6 × 0·066 = 0·4356 schwefelsaures Ammoniak. Da diese Menge in 0·5 Gr. enthalten ist, so enthält das Muster 87·12% schwefelsaures Ammoniak.

= 20%

Hat man viele Analysen von Ammoniaksalzen zu machen, so wendet man zweckmäßig die von Knop herrührende Methode an, nach welcher man den Stickstoff aus einem Volumen bestimmt.

Die Methode giebt sehr genaue Resultate und nimmt wenig Zeit in Anspruch.

Sie ist darauf begründet, daß alle Ammoniaksalze durch eine Lösung von unterbromigsaurem Natron zersetzt werden und ihren ganzen Stickstoffgehalt als Stickgas entweichen lassen. Die dazu erforderliche Lösung von unterbromigsaurem Natron stellt man dar, indem man 200 Gr. Natronhydrat in 1 Liter Wasser löst oder dem entsprechend 660 Gr. Natronlauge von 36° Beaumé bis zu 1 Liter verdünnt und in die möglichst kalte, am besten mit Eis abgekühlte Flüssigkeit unter starkem Umrühren 25 Kbcm Brom einfließen läßt. Da die Lösung des unterbromigsauren Natrons sich allmählich zersetzt, so sollte man nie einen großen Vorrath davon machen, sondern sie immer im frischen Zustande verwenden. Zur Analyse selbst verwendet man den nebenstehend (Fig. 10) abgebildeten, von Knop construirten Apparat, Azotometer, Stickstoffmesser, genannt. Er besteht aus einem Kochfläschchen A, welches bis zu einem Diamantstrich am Halse genau 100 Kbcm. faßt, und einer 100 Kbcm. fassenden, in 0·2 Kbcm. getheilten Röhre B, einem durch das Rohr c damit ver-

bundenen Rohre C, von derselben Länge und Weite wie B und einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette D. Durch den

Fig. 10.

Kork des Kolbens A gehen zwei Glasröhren, die eine, ein Trichterrohr b, welche in der Mitte an einem Quetschhahnröhrchen mittelst eines Quetschhahnes abgesperrt werden kann, die andere Röhre a verbindet den Kolben mit dem Rohre B.

Die zu untersuchende Substanz wird abgewogen und in so viel Wasser gelöst, daß man genau 100 Kbcm. Flüssigkeit hat, diese bringt man in die Bürette D. Dann löst man den Kolben A aus seinem Korke und läßt 50 Kbcm. der Lösung hineinfließen. Das Trichterrohr b wird dann ganz mit der Lösung des unterbromigsauren Natrons gefüllt und durch Oeffnen des Quetschhahnes etwas Flüssigkeit daraus abgelassen, so daß alle Luft aus dem Rohre verdrängt wird; nach dem Verschließen des Quetschhahnes fließt aus dem Rohre nichts aus; es bleibt aber ganz gefüllt. Nun zieht man eine der Kautschukverbindungen des Rohres a ab und gießt so viel Wasser in das Rohr C, bis dieses in B genau den Nullpunkt erreicht hat; sollte es etwas höher stehen, so regulirt man den Stand, indem man aus dem Quetschhahn auf dem Röhrenansatz d eine entsprechende Menge Wasser ausfließen läßt. Dann dreht man den Kork mit den beiden Röhren b a wieder in den Kolben A und zieht endlich das geöffnete Kautschukrohr wieder über die Röhre a.

So vorgerichtet, ist der Apparat zum Gebrauch fertig, es bleibt nur noch übrig, sich durch einen Versuch davon zu überzeugen, ob alle Verbindungen schließen. Man öffnet zu dem Zweck den Quetschhahn d und läßt das Wasser aus der Röhre C abfließen. In dem Rohre B tritt zunächst eine Depression um 2—3 Kbcm. ein, weil das Gewicht der in B enthaltenen Wassersäule eine Ausdehnung der Luft im Kolben A bewirkt. Bei diesem Verschluß muß aber der Stand der Wassersäule in B constant bleiben, man bemerkt sich, bei welchem Theilstriche der Bürette es steht, und beobachtet nun nach 5 Minuten von Neuem; er darf sich bis dahin nicht verändert haben. Sollte das Wasser gesunken sein, so muß man den Apparat ausein=

andernehmen und die Verbindung durch neue bessere Korke herstellen; sehr zweckmäßig kann man sich dazu der Kautschukkorke bedienen, welche in allen Größen mit einer oder zwei Durchbohrungen angefertigt werden. Zeigt der Apparat den dichten Schluß aller seiner Verbindungen, so füllt man das Rohr C wieder mit Wasser, stellt es mit B genau in dasselbe Niveau und notirt den Stand der Flüssigkeit in B, welche gewöhnlich 0·3 Kbcm. unter dem Nullpunkte liegt, da beim Verbinden des letzten Röhrenverschlusses eine geringe Menge Luft in den Apparat gedrängt ist.

Nun öffnet man vorsichtig den Quetschhahn an dem Trichterrohre b und läßt von dem unterbromigsauren Natron zu der Flüssigkeit in A fließen. Es entsteht fast momentan ein Aufbrausen von entweichendem Stickstoff, der nebst der durch das unterbromigsaure Natron verdrängten Luft in das Rohr B entweicht. In Folge dessen steigt das Niveau des Wassers in C um eben so viel, als dem Volumen des Stickstoffes entspricht; man läßt dann sofort ein beliebiges Quantum Wasser aus dem Rohre d durch Oeffnen des Quetschhahnes abfließen, um zu verhüten, daß das Wasser oben aus dem Rohre C herausgetrieben werde, und um keinen zu starken Druck im Apparate zu haben. In dem Maße, als die erste Einwirkung nachläßt, öffnet man den Quetschhahn auf b von Neuem und läßt mehr unterbromigsaures Natron nachfließen. Dabei hat man nur darauf zu achten, daß das Niveau der Lösung des unterbromigsauren Natrons nie bis unter die Kugel des Trichters herabsinkt, weil sonst Luft in das Trichterrohr käme, welche von der nachfolgenden Flüssigkeit mit in den Kolben gedrückt und dann das Volumen des Stickstoffes vergrößern würde. Um dieses zu vermeiden, füllt man den Trichter vor jedem Zusatz der Lösung von Neuem an.

Unter kräftigem Schütteln des Kölbchens A läßt man zuletzt so viel unterbromigsaures Natron nachfließen, bis das Niveau der Flüssigkeit genau in dem Striche am Halse des Kölbchens einsteht, läßt dann einige Minuten stehen und aus d so viel Wasser abfließen, bis dieses in B und C genau gleich hoch steht, und bestimmt mittelst eines empfindlichen Thermometers genau die Temperatur des Wassers in C.

Da der Kolben A 100 Kbcm. faßt und 50 Kbcm. Flüssigkeit zur Analyse verwandt sind, so sind durch das unterbromigsaure Natron 50 Kbcm. Luft in das Rohr B getrieben. Hierzu addirt man das Volumen der Luft, welches vor dem Versuch in der Bürette enthalten und durch das Aufschieben des Kautschukröhrchens hineingekommen war, es betrage dieses 0·3 Kbcm., so sind also 50·3 Kbcm. Luft im Rohre enthalten, der Rest ist der aus dem Ammoniak gebildete Stickstoff. Steht nun beim Schluß des Versuches das Wasser in B bei 95·6 Kbcm., so sind 95·6 — 50·3 Kbcm. = 45·3 Kbcm. Stickstoff ausgetrieben.

1 Kbcm. trockener Stickstoff wiegt bei 0^0 und bei 0·760 Mm. Barometerstand 0·00125658 Gr. Um das Gewicht des entwickelten Gases bestimmen zu können, muß man zunächst das Volumen desselben auf das Volumen reduciren, welches es bei 0^0 einnehmen würde. Die Luft und die meisten Gasarten dehnen sich für jeden Grad der Temperaturerhöhung über 0^0 innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen der Temperatur der Luft um 0·003665 ihres Volumens aus. Um daher ihr Volumen auf 0^0 Temperatur zu reduciren, hat man dasselbe durch $1 + t \cdot 0{\cdot}003665$ zu dividiren, wobei t den jedesmaligen Temperaturgrad anzeigt. Das Volumen des Gases betrug in unserem Ver-

suche 45·3 Kbcm.; die Temperatur des Wassers am Schluß des Versuches ist dieselbe wie die des Gases, sie betrage 20·2° C. Man hat demnach zu rechnen:

$$\frac{45{\cdot}3}{1 + 20{\cdot}2\ .\ 0{\cdot}003665} = \frac{45{\cdot}3}{1{\cdot}074} = 42{\cdot}2$$

45·3 Kbcm. Stickgas von 20·2° C. sind demnach 42·2 Kbcm. bei 0°.

Wir kennen das Gewicht eines Kubikcentimeters Stickstoff, wie solches sich stellt, wenn das Gas bei einem Barometerstand von 760 Mm. gemessen wird. Da wir unser Gas aber unter dem augenblicklichen, stets veränderlichen Druck der Atmosphäre gemessen haben, so müssen wir dieses berücksichtigen und das Volumen ermitteln, welches unser Gas bei dem Druck von 760 Mm. Quecksilber einnehmen würde. Die Volumina der Gase sind aber umgekehrt proportional dem auf ihnen lastenden Druck; messen wir ein Gas unter einem geringeren Druck als 760 Mm. Barometerstand, so wird es unter einem Druck von 760 Mm. Barometerstand ein entsprechend kleineres Volumen einnehmen; ist es unter einem größeren Druck als dem einer Barometerhöhe von 760 Mm. entsprechenden gemessen, so wird es sich, wenn der Barometerstand auf 760 Mm. verringert wird, entsprechend ausdehnen. Es sei nun der Barometerstand im Augenblick, wo wir unser Gas gemessen haben = 746·9 Mm. gewesen. Es wird demnach das auf eine Temperatur von 0° bereits reducirte Volumen von 42·2 Kbcm. sich dem entsprechend weiter reduciren und wir erhalten als das auf einen Druck von 760 Mm. Quecksilber berechnete Volumen:

$$760 : 746{\cdot}9 = 42{\cdot}2 : x,\ x = 41{\cdot}46$$

41·46 Kbcm. Die ursprünglich gemessenen 45·3 Kbcm. sind

daher auf die Normaltemperatur von 0° und auf den Normaldruck von 760 Mm. berechnet = 41·46 Kbcm.

Es ist nun aber weiter zu berücksichtigen, daß der Stickstoff über Wasser gemessen ist und daß das Wasser bei jeder Temperatur eine dieser Temperatur entsprechende Menge an Dampf liefert. Dieser Dampf mischt sich dem gemessenen Gase bei und läßt das Volumen desselben entsprechend größer erscheinen, als es in Wirklichkeit ist. Es muß daher auch dieser Werth, um zu exacten Resultaten zu kommen, eliminirt werden. Es geschieht dies, indem man ermittelt, einer wie hohen Quecksilbersäule die Spannkraft des Wasserdampfes von der Temperatur des Gases das Gleichgewicht hält. Nach der hiefür aufgestellten Tabelle (siehe unten) von Regnault entspricht der Temperatur unseres Versuches von 20·2° eine Spannkraft des Wasserdampfes, welche einer Quecksilbersäule von 17·608 Mm. oder von 0·0176 Meter das Gleichgewicht hält. Das ist aber dasselbe, als wenn wir unser bereits auf den Normaldruck reducirtes Gas unter einem Druck von 0·760—0·0176 Meter gemessen hätten. Wir haben daher das unter diesen Umständen veränderte Volumen zu ermitteln und finden es folgendermaßen:

$$0{\cdot}760 : (0{\cdot}760 - 0{\cdot}0176) = 41{\cdot}46 : x$$

$$x = 40{\cdot}5.$$

Unser ursprüngliches im feuchten Zustande bei einer Temperatur von 20·2° und unter einem Barometerstande von 0·749 Meter gemessenes Volumen von 45·3 Kbcm. Stickstoff reducirt sich daher auf 40·5 Kbcm. trockenen Stickstoff von 0° und 760 Mm. Quecksilberdruck, oder, da nach Obigem 1 Kbcm. Stickstoff unter diesen Umständen 0·00125658 Gr. wiegt, auf

$$40{\cdot}5 \times 0{\cdot}00125658 = 0{\cdot}0509 \text{ Gr.}$$

Der größeren Deutlichkeit wegen haben wir oben die Berechnung auf die Normaltemperatur, den Normaldruck und auf wasserfreies Gas in drei Operationen zerlegt. Ungleich bequemer aber führt man die Rechnung in einer Operation aus, in welche man alle Factoren hineinziehen kann, nach der Gleichung:

$$V^1 = \frac{V \times (b - b^1)}{700 + (1 + 0{\cdot}003665 \,.\, t)}$$

worin

V^1 das gesuchte, auf 0·76 Meter Druck und 0^0 reducirte trockene Gasvolumen,

V das unter dem Barometerstande b und der Temperatur t gemessene Gasvolumen und b^1 die der Temperatur t entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes in Meter Quecksilber ausgedrückt.

Stellen wir an Stelle der Buchstaben die Zahlen unserer Beobachtungen, so erhalten wir

$$V^1 = \frac{45{\cdot}3 \times (0{\cdot}7469 - 0{\cdot}0176)}{0{\cdot}760 \times (1 + 0{\cdot}003665 \,.\, 20{\cdot}2)}$$

oder

$$\frac{45{\cdot}3 \times 0{\cdot}7293}{0{\cdot}760 \times 1{\cdot}074}$$

oder endlich

$$\frac{33{\cdot}037}{0{\cdot}816} = V^1 = 40{\cdot}5.$$

Die ursprünglich angewendete Substanz war zu 100 Kbm. Lösung verdünnt, davon sind 50 Kbcm. oder die Hälfte verwandt, die Gesammtmenge der Substanz enthielt mithin 0·0509 . 2 = 0·102 Gr. Stickstoff oder 0·124 Gr. Ammoniak.

Tafel der Spannkraft des Wasserdampfes für Temperaturen von 0 bis 29° in Meter Quecksilber:

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
0	0·0046	10	0·0092	20	0·0174
1	0·0049	11	0·0098	21	0·0185
2	0·0053	12	0·0105	22	0·0197
3	0·0057	13	0·0112	23	0·0209
4	0·0061	14	0·0119	24	0·0222
5	0·0065	15	0·0127	25	0·0236
6	0·0070	16	0·0135	26	0·0250
7	0·0075	17	0 0144	27	0·0265
8	0·0080	18	0·0154	28	0·0281
9	0·0086	19	0·0163	29	0·0298

Diese Methode der Ammoniakbestimmung ist höchst einfach und giebt dabei schöne scharfe Resultate, sie eignet sich für alle Ammoniakverbindungen, zur Bestimmung des Ammoniaks in Ackererde, Brunnenwässern u. s. f. Es ist nur bei der Analyse von Ammoniaksalzen auf eine Vorsichtsmaßregel aufmerksam zu machen. Man darf dabei nicht mehr Substanz anwenden, als höchstens 45—48 Kbcm. Stickstoff entwickeln können, weil der Apparat nicht mehr als 50 Kbcm. außer der aus dem Kolben verdrängten Luft aufnehmen kann. Nach Beendigung der Operation hat man sich zu überzeugen, ob die Menge der Zersetzungsflüssigkeit hinreichend gewesen ist, um die vollständige Zersetzung des Ammoniaks herbeizuführen. Eine Probe der Flüssigkeit im Kolben A wird mit etwas unterbromigsaurem Natron vermischt; sie darf dabei keine neue Gasentwickelung zeigen. Es wird dieses selten eintreten, wenigstens nicht, wenn nicht mehr als die angegebene Menge Stickstoff entwickelt war. Sollte es doch der Fall sein, so wiederholt man die

Operation mit der halben Menge, also 25 Kbcm. der Lösung, welcher man dann noch 25 Kbcm. Wasser zufügt.

Leichter noch als mit dem Knop'schen Azotometer arbeitet es sich mit dem in Fig. 11 dargestellten Apparat von Hüfner. Das Zersetzungsgefäß, welches gleichzeitig

Fig. 11.

zum Abmessen der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, ist separat abgebildet. Er besteht aus zwei birnförmigen gläsernen Behältern A und B, welche durch einen sauber eingeschliffenen Glashahn mit einander verbunden sind. A hat zweckmäßig einen Inhalt von circa 100 Kbcm., B fast annähernd 5 Kbcm. In das trockene Gefäß gießt man zunächst so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit, bis B voll-

ständig, ohne daß eine Luftblase darin zurückbleibt, davo erfüllt wird und daß die Durchbohrung des Hahnes ebenfalls vollständig gefüllt ist. Alsdann schließt man den Hahn und hat so die zur Untersuchung anzuwendende Menge von Flüssigkeit abgemessen. Den Ueberschuß der Flüssigkeit läßt man aus A ausfließen und spült dieses mit Wasser rein. A wird bis zum Ansatz der Röhre mit der Lösung des unterbromigsauren Natrons gefüllt. So vorgerichtet, befestigt man das Zersetzungsgefäß mittelst eines Kautschukstöpsels in dem abwärts gerichteten Tubulus der kleinen Glasglocke C, füllt diese so weit mit Wasser, daß das Rohr des Zersetzungsgefäßes etwa 1 Cm. hoch mit Wasser bedeckt ist, und stülpt dann, nachdem die letzten Luftblasen im Zersetzungsgefäß durch Wasser verdrängt sind, die calibrirte, 30 Kbcm. fassende, in 0·2 Kbcm. getheilte und mit Wasser gefüllte Maßröhre D über das Rohr des Zersetzungsgefäßes, wie in der Zeichnung dargestellt ist. Oeffnet man nun den Glashahn, so mischt sich die Lösung des unterbromigsauren Natrons mit der in B enthaltenen Flüssigkeit und zersetzt das darin enthaltene Ammoniak augenblicklich. Der Stickstoff wird dabei abgeschieden und sammelt sich in dem calibrirten Rohre D. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung führt man einige leichte Schläge mit der Hand gegen das Zersetzungsgefäß, wodurch einzelne an den Glaswandungen haftende Gasbläschen sich loslösen und in das Meßrohr aufsteigen. Dieses löst man aus der Klammer des Stativs, verschließt es mit dem Daumen der rechten Hand und senkt es in einen ganz mit Wasser gefüllten großen Cylinder. Hierin läßt man es eine Stunde lang stehen, um das Gas die Temperatur des umgebenden Wassers annehmen zu lassen, hebt dann das Rohr so weit in die Höhe, bis das Wasser in dem Rohre und in dem Cylinder in gleichem

Niveau steht, und liest das Volumen des Gases an der Theilung des Rohres ab. Unmittelbar nachher notirt man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, um dann nach diesen Berechnungen das wirkliche Gasvolumen wie oben vornehmen zu können.

Den Inhalt von B ermittelt man ein für alle Male am besten durch Auswägen mit Quecksilber. Man tarirt auf einer großen empfindlichen Wage das Zersetzungsgefäß, gießt dann so viel Quecksilber ein, bis B und die Durchbohrung des Hahnes, ohne daß eine Luftblase zurückbleibt, vollständig gefüllt sind und ein Ueberschuß von Quecksilber in A steht. Man verschließt nun den Hahn, läßt das in A befindliche Quecksilber ausfließen und wägt wieder. Um ein Beispiel anzuführen: ein Apparat wog leer 96·610 Gr., mit Quecksilber gefüllt 164·228 Gr.; faßte daher 67·618 Gr. Quecksilber. 1 Kbcm. Quecksilber wiegt 13·696 Gr., das Volumen des Apparates ist daher $= \frac{67·618}{13·596} = 4·983$ Kbcm.

Wollte man eine absolut genaue Volumenbestimmung haben, so hätte man zu berücksichtigen, daß ein Kubikcentimeter Quecksilber nur bei der Temperatur von 0^0 13·596 Gr. wiegt, daß aber für jeden Grad über dem Nullpunkt eine regelmäßige Ausdehnung des Quecksilbers eintritt. Diese Ausdehnung des Quecksilbers beträgt für jeden Temperaturgrad 0·0001815 seines Volumens; 1 Kbcm., bei 0^0 gemessen, wird daher bei $+ 1^0$ ein Volumen von 1·0001815 Kbcm., bei 2^0 ein Volumen von $1 + (0·0001815 \times 2)$ Kbcm., bei 4^0 ein Volumen von $1 + (0·0001815 \times t)$ Kbcm. einnehmen. Es wird daher auch bei einer Temperatur t $1 + (0·0001815 \times t)$ Kbcm. Quecksilber dasselbe Gewicht haben, wie 1 Kbcm. Quecksilber bei 0^0. Um also von einem

Gewicht Quecksilber von t Grad das diesem entsprechende Volumen abzuleiten, hat man zu rechnen:

$$13{\cdot}596 : 1 + (0{\cdot}0001815 \times t) = g : x,$$

worin g das beobachtete Gewicht des Quecksilbers. Das Quecksilbergewicht sei wie oben 67·618 . g. Die Temperatur, bei welcher der Apparat ausgemessen worden, sei 18·5°; man hat dann

$$\frac{67{\cdot}618 \times (1 + 0{\cdot}0001815 \times 18.5)}{13{\cdot}596} = 4{\cdot}990 \text{ Kbcm.}$$ (Stohmann).

Man ersieht daraus, daß diese Correction sehr unbedeutend und für technische Zwecke unnöthig ist, sowie, daß man wegen des geringen Fassungsraumes des Zersetzungsgefäßes die Lösung der zu untersuchenden Substanz concentrirter als bei dem Azotometer anwenden muß. (Stohmann.)

3. In den übrigen stickstoffhaltigen Düngern.

Die Bestimmung des Stickstoffes in diesen Verbindungen beruht darauf, daß beim Glühen derselben mit einem Alkalihydrat das Wasser desselben zersetzt wird und auch der Sauerstoff desselben sich mit dem Kohlenstoff der organischen Verbindung zu Kohlensäure, der Wasserstoff aber sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet. Dieses letztere wird in eine abgemessene Menge titrirter Säure geleitet und auf dieselbe Weise, wie beim schwefelsauren Ammoniak angegeben (Seite 81), ermittelt.

Als Alkalihydrat verwendet man ausschließlich ein Gemenge von Aetznatron mit Kalk, welches zwar käuflich zu haben ist, da jedoch von der richtigen Beschaffenheit desselben die ganze Analyse abhängig ist, so sei im Nachstehenden die Bereitung angegeben: Man erhitzt 4 Kgr.

frisch gebrannten, gröblich gepulverten Kalk mit 6 Kgr. Aetznatronlauge von 36° Beaumé in einem eisernen Kessel; nahe beim Siedepunkte tritt ein heftiges Aufwallen ein, indem sich dann der Kalk löscht und die Masse sich verdickt. Nach beendigter Reaction ist die Masse fast ganz trocken geworden; sie wird noch so weit erhitzt, bis dies vollständig der Fall ist, gesiebt und in einem Tiegel geglüht. Nachdem sie wiederum erkaltet ist, wird sie, da sie etwas gesintert ist, rasch zerstoßen, durch ein Sieb von Stecknadelkopfgröße gesiebt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Das Einhalten der angegebenen Verhältnisse ist wesentlich, weil, falls die Natronlauge zu schwach war, man viel Wasser verdampfen muß, was bei dem nothwendigen beständigen Umrühren und doch nicht zu vermeidenden Spritzen sehr lästig ist; ist andererseits zu viel Natron in dem Natronkalk enthalten, so schmilzt er während der Ausführung der Analyse und kann durch das Verstopfen des Apparates denselben zur Explosion bringen; ist hingegen zu wenig Natron darin enthalten, so kann die Einwirkung auf die organische Substanz möglicher Weise nicht genügend sein.

Zur Ausführung der Analyse benützt man einen sogenannten Verbrennungsofen nebst dazu gehöriger Röhre, so genannt, weil mit demselben die Analyse aller organischen Substanzen vorgenommen wird, indem man sie mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei u. dgl. verbrennt. Am bequemsten sind die mit Gas zu heizenden, oder mit Spiritus; in Ermangelung solcher muß man sich der minder angenehmen, in welchen Holzkohlen als Feuerungsmaterial angewendet werden, bedienen. Die Verbrennungsröhre selbst muß aus möglichst schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) hergestellt sein; sie ist am hinteren Ende in eine im stumpfen Winkel

ausgehende Spitze ausgezogen, am vorderen sind die Ränder abgeschmolzen, damit die Pfropfen nicht beschädigt werden; sie ist im Ganzen 30 bis 40 Cm. lang und 10 bis 12 Mm. weit. Durch den Pfropfen wird sie mit dem zur Absorption des Ammoniaks dienenden Apparate verbunden, als welcher entweder der birnenförmige Varrentrapp und Will'sche (Fig. 12) oder der Péligot'sche (Fig. 13) dienen kann. In die Verbrennungsröhre schiebt man zu-

Fig. 12.

Fig. 13.

nächst an das hintere Ende (wo sich die Spitze befindet) einen kleinen Pfropf von ausgeglühtem langfaserigen Asbest ein und füllt darauf in der Länge von 3 bis 5 Cm. eine Schicht von gekörntem Natronkalk. Ungefähr so viel feinpulverigen Natronkalk, als ein Dritttheil der Röhre einnimmt, mischt man mit der zu untersuchenden Substanz in einem Porzellanmörser unter sanftem Drücken und füllt diese Mischung dann in die Verbrennungsröhre. Den Mörser spült man noch ein oder zweimal mit Natronkalk aus und ebenfalls in die Röhre nach, welche man schließlich bis auf 2 bis 4 Cm. von dem Propf entfernt voll-

ständig mit Natronkalk anfüllt; zwischen Natronkalk und Pfropf kommt wiederum ein solcher von Asbest zu liegen. Bevor man die Röhre mit dem Absorptionsapparat verbindet, klopft man sie sanft auf, damit sich oben ein kleiner Canal bildet, durch welchen die Gase entweichen können.

Nach hergestellter Verbindung — der mit Natronkalk nicht gefüllte Theil der Röhre kommt außerhalb des Ofens zu liegen — erhitzt man zunächst den vorderen, mit reinem Natronkalk gefüllten Theil bis zum Glühen, dann rückt man mit der Flamme immer weiter nach hinten, und zwar in einem solchen Maße, daß eine constante Gasentwickelung erfolgt. Hat dieselbe aufgehört und die ganze Röhre sich in Gluth befunden, so entfernt man das Feuer, kneipt die hintere Spitze der Röhre ab und saugt langsam, am besten mittelst eines Aspirators, Luft durch den Apparat, damit das noch im Rohre befindliche Ammoniak ebenfalls durch die Säure hindurchgeleitet und von ihr absorbirt wird. Man läßt dann die in dem Absorptionsapparat befindliche Säure in eine Porzellanschale laufen, spült mehrere Male mit Wasser gut nach und titrirt nach der Färbung mit Lackmus- oder Cochenilletinctur (welche übrigens zweckmäßig schon vor der Analyse zugesetzt wurde, damit man sieht, ob auch die genügende Menge Säure vorgelegt worden ist), mit alkalischer Maßflüssigkeit. Die Berechnung der Analyse erfolgt ganz in derselben Weise, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks mittelst Destillation angegeben; nur berechnet man auf Stickstoff, nicht auf Ammoniak.

Man kann übrigens diese Art der Stickstoffbestimmung auch auf Ammoniaksalze anwenden, nur darf man die Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Natronkalk

nicht in einer Reibschale, sondern muß sie innerhalb des Verbrennungsrohres mittelst Drehen eines korkzieherartig gewundenen Kupferdrahtes vornehmen.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, bei welcher die Anwendung eines Verbrennungsofens fortfällt, ist jüngst von J. Kjeldahl angegeben worden. (»Zeitschrift für analytische Chemie« 1883. S. 366.) Die zu untersuchende Probe (von Düngemitteln, die verhältnißmäßig arm an organischer Substanz sind 1·5 Gr., von solchen, die daran und an Stickstoff reich sind, wie Blut- und Hornmehl 1 Gr.) wird in eine langhalsige, 100 Kbcm. fassende Kochflasche abgewogen, mit 20 Kbcm. eines Gemisches, bestehend aus 4 Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure und 1 Volumen rauchender Schwefelsäure übergossen, alsdann etwa 2 Gr. Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt und hierauf erhitzt, zunächst bei kleiner Flamme. In der Regel wird dann der Inhalt schwarz und theerig, bei fortgesetzter Erwärmung tritt darauf eine lebhafte Reaction mit Gasentwicklung ein, während welcher die Substanz völlig gelöst wird. Die hierbei stattfindende starke Entwicklung von schwefliger Säure und weißen Dämpfen macht für die ganze Zeit einen guten Abzug nöthig. Weil zu gleicher Zeit auch ein ziemlich starkes Spritzen der Masse sich zeigt, wird die Kochflasche am zweckmäßigsten in schräger Stellung gehalten, bis wieder Ruhe eingetreten ist. Bei fortgesetzter Erhitzung waschen die verdichteten Säuredämpfe die Seiten der Kochflasche wieder rein und führen die kohligen Theilchen in die Flüssigkeit zurück. Bei längerer Erhitzung wird die Flüssigkeit zuerst dunkelbraun, dann hellbraun, hellgelb und endlich bei genügend langer Einwirkung ganz ungefärbt und wasserhell. Für Düngemittel reicht hierzu in der Regel

bereits eine halbe Stunde aus; da dabei die sämmtlichen organischen Stoffe gelöst werden, so braucht die zu untersuchende Probe nicht gepulvert zu sein. Sobald die Flüssigkeit wasserhell oder nur wenig gefärbt ist, wird übermangansaures Kali behufs Oxydation zugesetzt und zwar als trockenes, ziemlich feines Pulver und wegen der gewaltsamen Reaction nur in ganz kleinen Portionen, die, weil die Reaction augenblicklich geschieht, doch sehr schnell nach einander folgen können, am besten in Form eines feinen, ununterbrochenen Staubregens. Die Oxydation wird in der ganz heißen Flüssigkeit ausgeführt, die Lampe wird jedoch während des Zusetzens entfernt. Die Reaction ist sehr heftig, von Entwicklung grünlicher Dämpfe und starkem Verpuffen begleitet; häufig sieht man kleine Flammen in der Flasche herumblitzen. Das übermangansaure Kali muß im Ueberschuß hinzugefügt werden; die, die ganze Operation begleitenden Farbenänderungen werden hierbei als sichere Zeichen benützt. Die anfangs gewöhnlich dunkle Flüssigkeit wird bei der Oxydation schnell heller, darauf farblos und nun bei weiterer Hinzufügung des übermangansauren Kalis schön dunkelgrün oder blaugrün. Beim Eintritt der grünen Farbe ist die Oxydation beendigt. Die Flüssigkeit wird nach hinlänglicher Abkühlung mit Wasser verdünnt, die grüne Farbe verschwindet sogleich um einer braunen Platz zu machen. Nach neuer Abkühlung bringt man den Inhalt in den Destillirkolben, und bestimmt das gebildete Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge, wie im schwefelsauren Ammoniak (s. S. 81). Um das Stoßen der Flüssigkeit beim Kochen zu vermeiden, fügt man einige kleine Zinkspäne hinzu.

Die phosphorsäurehältigen Düngemittel.

Die Phosphorsäure findet ausschließlich in ihrer Verbindung mit Kalk Anwendung als Düngemittel; in neuester Zeit wird, allerdings nur sehr vereinzelt, die phosphorsaure Thonerde ebenfalls verwendet. In der Natur findet sich stets nur das basische Kalkphosphat; so weit dasselbe nicht organischen Ursprunges ist, löst es sich in Wasser, selbst unter gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure, nur äußerst schwer und gelangt daher nicht zur Resorption durch die Pflanzenwurzeln.

Liebig war der Erste, welcher den Vorschlag machte, dieses schwer lösliche basische Kalkphosphat durch Zusatz von Schwefelsäure (oder einer anderen starken Säure) in saures Calciumphosphat ($PO_4 CaH_2$) zu verwandeln, welches in Wasser leicht löslich ist. Wir haben daher unter den phosphorsäurehältigen Düngemitteln zunächst zwei große Classen zu unterscheiden: die der gewöhnlichen Phosphate und die der mit Säuren behandelten, der sogenannten Superphosphate.

1. Die gewöhnlichen Phosphate.

Diese Classe theilt sich in mehrere Unterabtheilungen, je nach der Art ihres Ursprunges; in letzter Linie ist derselbe allerdings gemeinschaftlich, nämlich auf die in den meisten Gesteinen sich findenden geringen Mengen Phosphorsäure zurückzuführen. Durch Concentration derselben bildeten sich die Lager von Phosphorit; der durch die Ver=

witterung der Gesteine entstandene Erdboden lieferte durch seinen Pflanzenwuchs Nahrung für die Thiere, von welchen die sogenannten Coprolithen und der Guano stammt, ebenso wie noch heute die Knochen in dieser Quelle ihren Ursprung haben.

a) Die mineralischen Phosphate.

Die reinste Form derselben stellt das Mineral dar, welches Apatit genannt wird und aus basischem Kalkphosphat in Verbindung mit Chlorcalcium oder Fluorcalcium (Chlorapatit, resp. Fluorapatit) zusammengesetzt ist; ersterer besteht aus

10·62% Chlorcalcium,
89·38% phosphorsaurem Kalk,

letzterer aus

7·69% Fluorcalcium und
92·31% phosphorsaurem Kalk.

Er findet sich in verschiedenen Färbungen, theils krystallisirt, theils krystallinisch ziemlich häufig, jedoch nur an wenigen Orten in solchen Mengen, daß ein bergmännischer Abbau erfolgt. Er ist dann auch gewöhnlich nicht rein, sondern enthält neben Kalkphosphat noch wechselnde Mengen Magnesiaphosphat, Thonerde, Eisenoxyd, kohlensauren Kalk, Kieselsäure, Mangan und wird in diesem Zustande Phosphorit genannt. Das berühmteste und größte derartige Lager ist das an der Lahn gelegene, von welchem L. Meyn in seinem vorzüglichen Buche: »Die natürlichen Phosphate und deren Bedeutung für die Zwecke der Landwirthschaft« folgende Beschreibung giebt:

Vor dem Jahre 1864 war in Nassau das Vorhandensein des Phosphorits so gut wie unbekannt. Das merk-

würdige Mineral, welches dort zu gewaltigen Mengen, zum Theil mit Eisenstein und Manganerzen zusammen, auf gemeinschaftlichen Gruben gefördert wird, mag freilich auf diesen Gruben auch früher oft genug zu Tage gefördert worden sein, ist aber dann seiner Unansehnlichkeit halber mit anderen gemeinen Felsarten beseitigt, über die Halde gestürzt oder zum Straßenbau verwendet worden.

Zuerst im Jahre 1861 wurde auf der Eisensteingrube Eckartsgraben, im Unterlahnkreis, das Phosphat als solches erkannt, fand sich daselbst aber so innig mit den Erzen verwachsen, daß an eine Ausbeutung zu landwirthschaftlichen Zwecken gar nicht gedacht werden konnte, vielmehr die Eisensteingrube selbst aufgegeben und verschüttet werden mußte, weil die für den Acker so unentbehrliche Phosphorsäure für das Eisen ein zerstörendes Gift bildet und die Erze völlig unbrauchbar macht.

Da wurde zur Ueberraschung aller Bergbaukundigen des Districts im Jahre 1864 in der Dorfschaft Staffel, bei Limburg a. d. Lahn, in mächtiger und weit verbreiteter Ablagerung ein Phosphat entdeckt, welches eine nachhaltige Gewinnung möglich machte.

Der Bergwerksbesitzer Herr Victor Meyer in Limburg, später Eigenthümer bedeutender Phosphatgruben, hat das Verdienst, diese wichtige Lagerstätte bei Schurfarbeiten auf Braunstein gefunden und dadurch den Anstoß zu einer Reihe ähnlicher Entdeckungen gegeben zu haben. Professor Mohr in Bonn, damals in Coblenz, wies in dem jüngst entdeckten Vorkommen einen Gehalt von 67·8%, Fresenius in Wiesbaden 66·9% Knochenerde (basisches Kalkphosphat) nach. In Folge dessen begann nun eine Durchsuchung des Bodens überall, wo die gleichartigen Verhältnisse des Grundgesteines ein ähnliches Vorkommen erwarten

ließen. Wir wollen versuchen, diese Verhältnisse unseren Lesern übersichtlich zu machen.

Mitten durch Nassau strömt die Lahn, zu welcher von Süden her das Taunusgebirge, von Norden her der rauhe Westerwald ihre Naturwässer herabsenken, um dem Flusse ein breites Thal zu bereiten. Beide Gebirge sind Theile des großen rheinischen Schieferplateaus, das nur im Westerwald noch durch eine jüngere Decke von Braunkohlengebilden mit Basaltdurchbrüchen gekrönt ist. Auf dem mittleren Laufe der Lahn zwischen Wetzlar und Dietz ist der eigentliche Schiefer mit einem auch zu der Uebergangsformation gehörigen Kalkstein bedeckt, demselben, der in dem westlichen Flügel des rheinischen Schiefergebirges das Eifelgebirge zusammensetzt, und den man daher auch Eifelkalk genannt hat. Dieser Eifelkalk ist nun zu beiden Seiten der Lahn in mannigfaltige Berührung getreten mit eigenthümlich ausgebildeten Grünsteinen, die man für vulcanische oder plutonische Gebilde der ältesten Zeit halten muß und aus deren Wechsellagerung mit Schiefer und Kalkstein wunderliche, mürbe, tuff- und mandelsteinähnliche Felsarten entstanden sind, die den nur in Nassau üblichen Namen Schalstein für dieses, mit allen seinen Eigenthümlichkeiten aber auch nur in Nassau bekannte Gestein tragen.

Der mittlere Lauf des Lahnflusses, wo Kalkstein und Schiefer, uralte vulcanische Grünsteine und Schalsteine sich drängen, bildet die Hauptfundstätte der Phosphate. Ueberall, wo der Kalkstein und die ihm untergeordneten Dolomite dem Schalsteine nahe sind, hat man glückliche Erfolge gehabt, während größere Flächen des Kalksteines ohne Ausbeute durchsucht wurden, so daß offenbar der Schalstein in ursächlicher Beziehung zu den Phosphaten steht.

Mittelpunkte der Gewinnung sind augenblicklich die drei Berggehänge nach dem Kessel von Wetzlar zu, dann der schroffrandige Theil des Lahnthales zwischen Weilburg und Limburg, besonders zwischen den durch reiche Mangangruben ausgezeichneten Dörfern Dehren und Stetten, endlich aber oberhalb Limburg, wo das Thal mildere Formen annimmt, Staffel, woselbst dessen großartiges Vorkommen zuerst als technisch bedeutsam erkannt und verwerthet wurde. Das bedeutendste von allen Lagern liegt am linken Lahn-Ufer unterhalb Weilbach, wo die Lahn auf eine kurze Strecke von Norden nach Bielau fließend, den Charakter eines Querthales annimmt. Dieses Lager erstreckt sich etwa eine Meile lang durch sechs Dorfmarken.

An den drei Abhängen des Gebirges nach dem Kessel von Wetzlar gestaltet sich die Verbreitung wie folgt: Den Taunus hinauf liegen die Lager zu beiden Seiten der Aar bei Netzschbach und Katzenellenbogen; den nordöstlichen Abhang des Westerwaldes hinauf findet sich wesentlich von Dillenburg bei Breitscheid und Medingen ein hochgelegenes Gebiet von Phosphatnestern; das Hinterländer Gebirge hinauf erscheinen dieselben bei Waldgirmes, Königsberg und Hohensolms.

Auf diesen Nestern findet sich das Phosphat fast ebenso wie der Braunstein und Eisenstein, die auf gleiche Weise aus dem Nebenstein gesickert sein müssen, in einem eisenreichen Thon eingebettet, in zersetzten großen und kleinen Knollen, dicht wie gemeiner Kalkstein, mit splitterigem oder erdigem Bruche. Die Farbe ist theils braungelb, theils weißgrau, theils sogar lavendelblau, auch buntgefleckt in unreinen Nuancen von Weiß, Schwarz, Grün, Gelb, Roth, Braun, meistens mit schwarzen Moosdendriten von Manganerz überstrickt. Häufig ist das Gestein gebrochen

und wieder verkittet, als Breccie aus scharfkantigen und Conglomerat aus gerundeten Stücken, verunreinigt durch Brocken des Nebengesteines.

Ebenso häufig erscheint das Phosphat in Platten oder Schollen, selten ist es schiefrig, oft aber schollig, schwammig, zellig und porös, mit zwischengelagerten erdigen Theilen, wie dolomitische Rauhkalke. Manche dichte Stücke sehen im Bruche aus wie brauner und rother Jaspis mit flachmuschligem Bruche, und diejenigen, welche einen traubigen Ueberzug haben, zeigen große Aehnlichkeit mit dem oft ganz ähnlich vorkommenden Kieselgalmei.

Das Gestein ist weniger hart als außerordentlich zähe, sein specifisches Gewicht ist fast genau dreimal so groß als das des Wassers, wodurch es sich leicht von den ähnlich aussehenden Dolomiten unterscheidet. Das Pulver leuchtet, erwärmt mit phosphorischem Licht, ähnlich wie das des spanischen Phosphorits, die leberbraunen Stücke gelblich, die meisten erdigen intensiv grünlich. Man hat hieraus die Berechtigung hergenommen, das Gestein gleichfalls Phosphorit zu nennen.

Die chemische Analyse eines so wechselvollen Gesteines ergiebt natürlich sehr verschiedene Resultate. Der Gehalt an Knochenerde ist in einzelnen schönen Stücken bis 87% gefunden, beträgt aber durchschnittlich bei größeren Stücken 60, bei Mittelstücken 50, bei kleinen 40 und bei dem Grus nur 30 oder 25%. Als das kohlensaure Wasser den phosphorsauren Kalk aus dem Schalsteine oder Kalksteine löste, setzte er denselben in den thonigen Nestern wieder ab und umhüllte somit alles Fremdartige, das sich dort vorfand.

Dieser Lahnphosphorit ist also in hohem Grade verunreinigt. Seine Beimengung besteht theils aus Thon, theils

aus unreinen Eisenerzen, theils aus Kalk und Dolomit, sowie auch aus phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde.

Die zuweilen vorkommenden traubigen Ueberzüge haben meistens ein feinfaseriges Gefüge, eine spargelgrüne Farbe und einen ziemlich hohen Grad der Durchsichtigkeit. Sie scheinen die reine Grundlage des Gesteines darzustellen und haben das überraschende Resultat ergeben, daß außer dem Fluorcalcium auch kohlensaurer Kalk nach bestimmten Proportionen mit dem phosphorsauren Kalk verbunden ist, so daß hier ein anderes Mineral vorliegt, das auch einen eigenen Namen, nach der Fundstätte, Staffelit, erhalten hat, welcher streng genommen auch für die unreinen Varietäten angewendet werden sollte.

Der Phosphorit, um diesen Namen gelten zu lassen, wird in Nassau durch einfachen Bergbau gewonnen, durch Klauben auf der Halde von allem Nebengestein befreit, dann von anhängendem Thon und sonstigem Schlamm mit großer Sorgfalt rein gewaschen, ferner durch nasse Aufbereitung, welche die Mineralien nach dem specifischen Gewichte sondert, noch weiter von fremdartigen Beimengungen gesäubert und angereichert und schließlich so fein gemahlen, als es nur ausführbar ist.

Nur durch diese Sorgfalt ist es möglich geworden, das deutsche Naturproduct mit dem fremdländischen überhaupt in Concurrenz zu setzen und den jährlichen Consum auf Hunderttausende von Centnern zu erheben, so daß schon im Jahre 1871 34 Millionen Kilo im Werthe von 850.000 Mark producirt wurden.

Die Zusammensetzung des im Handel vorkommenden Phosphorites ersieht man aus den nachstehenden Durchschnittsanalysen:

Im Lahnphosphorit von	Prozente dreibasisch phosphorsauren Kalks							
	25	35	45	50	55	60	65	70
Phosphorsäure	11·5	16	20·6	22·9	25	27·6	29·8	32
Kalk	14	20	25	29·3	32	40	44	45
Kohlensäure				1·4	1·6	1·9	2·2	2·3
Schwefelsäure				0·3	0·3	0·4	0·4	0·5
Fluor				1·8	2	2·6	3·2	3·2
Eisenoxyd				6·2	5	2·4	2·4	2
Thonerde				3·3	2	0·5	0·4	0·4
Kali				1·3	1·1	0·8	0·8	0·8
Natron				0·09	0·09	0·06	0·08	0·06
Magnesia				0·20	0·18	0·16	2·28	2·34
Wasser				3	3	2 4	2·4	2
Lösliche Kieselsäure				1·8	1·6	1	0·8	0·8
Unlösliche Silicate				20·41	26·31	20·18	11·26	10·6

Ein anderes großes Lager von Phosphorit findet sich in Spanien in der Provinz Estremadura. Der bei dem Städtchen Truxillo vorkommende ist äußerst rein, ganz frei von kohlensaurem Kalk, nur verunreinigt durch Quarz, der eingewachsen ist, und durch geringe Mengen von Eisenoxyd.

Der aus dem Lager von Logrosan stammende, von welchem seit 1872 größere Mengen über Hamburg in den Handel kommen, ist nicht so rein, wie aus den nachstehenden Analysen hervorgeht.

Phosphorsaurer Kalk . . .	54·691	62·352	57·369	50·594
Phosphors. Magnesia . .	7·010	1·605	0·708	3·977
Kohlensaurer Kalk	8·065	13·688	7·385	13·327
Schwefelsaurer Kalk . . .	1·200	2·440	1·599	0·858
Eisenoxyd	0·621	0·528	0 453	0·910
Thonerde	0·165	0·985	0·405	0·427
Fluorcalcium	1·520	1·204	1·822	0·983
Kieselsäure	25·750	16·412	29·428	19·164
Feuchtigkeit	0·220	0·175	0·790	0·721
Phosphorsäure im Ganzen	28·850	29·679	26·663	29·455

Uebrigens erschweren die spanischen Verhältnisse den Import ungemein.

Ein größeres Lager von sehr reinem Phosphorit fand sich auch bei Kragerae in Norwegen, doch ist dasselbe bereits erschöpft, während geringere, zum Theil sehr schön krystallisirte Mengen im Erzgebirge, in Cornwallis, im Ural, in den Alpen u. s. f. vorkommen.

Außer in Gängen und Lagern findet sich der Phosphorit auch in Knollenform, oft in solchen Mengen, daß eine Gewinnung im Großen stattfindet. So bei Amberg in Baiern; er stellt eine leicht zerreibliche, weiß, gelblich bis rothbraun gefärbte Masse dar, welche angefeuchtet nach Thon riecht, stark an der Zunge hängt und bis 80% phosphorsauren Kalk enthält. In Frankreich wird das im Gebiete des Flusses Lot vorkommende Phosphatlager industriell verwerthet; es enthält zwar viel kohlensauren Kalk, aber wenig Eisenoxyd und 32—35% Phosphorsäure. Ein ganz vorzügliches Material stellen die in Russisch-Podolien, hauptsächlich am linken Dniester-Ufer zwischen St. Uzica und Mogillev, vorkommenden Phosphatkugeln dar, welche im Durchschnitt aus

74·2% phosphorsaurem Kalk,
6·9 » kohlensaurem Kalk,
18·9 » Kieselsäure, Eisenoxyd, Magnesia, Thonerde, Mangan,

darunter sehr wenig Eisenoxyd, zusammengesetzt sind, doch wird das Lager wegen der ungünstigen Transportverhältnisse erst seit wenigen Jahren ausgebeutet. Die Größe der Kugeln schwankt zwischen 2 und 18 Cm.; sie zeichnen sich durch ein strahliges Gefüge aus.

In neuerer Zeit wird von Hamburg unter dem Namen »Carolinaphosphat« ein ebenfalls zu den Knollenphosphaten zählendes Phosphat in den Handel gebracht, welches

27·64% Phosphorsäure,
42·94 » Kalk,
2·00 » Eisenoxyd,
2·64 » Thonerde,
4·53 » Kohlensäure,
3·43 » Fluor.
7·70 » organische Stoffe

enthält.

Den Uebergang von den Mineralphosphaten zu den Guanos bilden die Koprolithen und Osteolithen, welche die versteinerten Kothmassen und Knochen vorweltlicher Thiere darstellen. Im äußeren Ansehen gleichen sie sehr den Knollenphosphaten; mitunter ist ihr organischer Ursprung nur durch einen geringen Gehalt an Kohlenstoff zu constatiren. Erst der englische Geologe Buckland gab die richtige Erklärung über ihre Entstehung und konnte es dann nicht mehr befremden, daß man sie in allen Formationen antraf. Auch geographisch haben sie große Verbreitung; ganz besonders reich an ihnen ist jedoch England, wo in

mehreren Grafschaften, wie Norfolk, Essex, Dorsal, Suffolk, York, Cambridge u. s. f., enorme Mengen Koprolithen, Knochenfragmente, Zähne u. s. f. vorkommen.

Die Zusammensetzung variirt ungemein; der Gehalt an phosphorsaurem Kalk schwankt zwischen 15 und 70%, der an kohlensaurem Kalk zwischen 10 und 40%, so daß eine industrielle Verwerthung oft nicht möglich ist. Trotzdem werden große Mengen davon in England verarbeitet, ja sogar nach Hamburg importirt.

Ebenso finden sich in Frankreich in den Ardennen Lager von Koprolithen, welche ausgebeutet werden, während dies in Deutschland nicht geschieht, weil man hier eben bessere und billigere Materialien zum Zwecke der Superphosphat-Fabrikation benützt. Dasselbe ist mit den russischen Koprolithen der Fall. Ein mächtiges Lager findet sich einige Werst hinter Kursk, bei Papowko und zwischen den Flüssen Sjaem und Swara; die Koprolithen dienen hier zum Straßenbau, so daß man 20 Werst weit auf der Chaussee ansehnliche Haufen derselben aufgeworfen sieht. Der Gehalt an Phosphorsäure schwankt in ihnen zwischen 12 und 35%.

Auf ähnliche Weise wie die Koprolithen sind auf einigen Koralleninseln Lager von gesteinartigen Phosphaten entstanden, indem der Korallenkalk durch phosphorsäurehältige Flüssigkeiten, welche in Kothmassen, Thierleichen u. s. f. ihren Ursprung hatten, in phosphorsauren Kalk übergeführt wurden. Hieher gehört das von der Insel Navassa, die östlich von Jamaika und südwestlich von Haiti gelegen ist, herrührende Phosphat; seit dem Jahre 1864 wird das Lager ausgebeutet, welches ursprünglich eine sehr gute Qualität, nämlich mit 33—37% Phosphorsäure, lieferte; seitdem hat sie sich jedoch bedeutend verschlechtert, und da

das Phosphat außerdem einen bedeutenden Eisen- und Thonerdegehalt aufwies, so hat es für die deutsche Industrie und Landwirthschaft jede Bedeutung verloren. Eine Verschlechterung in der Qualität hat auch das Sombrerophosphat erlitten; dasselbe stammt von einigen kleinen Inseln Westindiens, namentlich Sombrero, welche 18° 35' nördlicher Breite und 3° 28' westlicher Länge liegt. Wie es im Handel vorkommt, lassen sich deutlich drei verschiedene Varietäten unterscheiden. »Ein Theil des Gesteins ist dicht und fest und von honiggelber bis braungelber Farbe, auf dem Bruche muschelig, wachsglänzend, verhältnißmäßig wenig Muschelabdrücke führend. Ein anderer Theil ist erdig, weit weniger fest wie der vorige, grau bis graugelb, gelbgrün, auf dem Bruche körnig, reich an Abdrücken und Versteinerungen. Endlich der dritte Theil hat fast das Ansehen von Kalktuff; er ist aus verschiedenen Aesten und Zweigen gebildet, dicht, von weißer und grauer Farbe, ganz und gar von Versteinerungen erfüllt.« (Muspratt.) Als Fossilien hat man bis jetzt nur eine Art Knochen, die Schalen eines Krebses, Wurzelfasern und eine kleine Koralle entdeckt. Das Phosphat ist von einer außerordentlichen Härte, so daß es sich nur sehr schwer mahlen läßt; es verliert dieselbe durch Glühen, so daß man von geglühtem Material das zehnfache Quantum von ungeglühtem mahlen kann.

Die zuerst in den Handel gebrachte Waare war von vorzüglicher Qualität, denn sie enthielt 75—80% phosphorsauren Kalk, 10% kohlensauren Kalk und nur 2% Eisenoxyd und Thonerde; später jedoch verschlechterte sie sich, wie man dies bei den Guanosorten so häufig findet, und zwar deshalb, weil jetzt nicht mehr über, sondern unter dem Meeresspiegel gebrochen wird, so daß der Gehalt an phosphorsaurem Kalk auf 64% gesunken ist, während der

an kohlensaurem Kalk auf 15—20% sich gehoben hat. Nachstehende Analysen geben ein Bild von der Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	3·729	2·75	3·50	7·60	4·00
Sand	0·835	1·00	1·55	2·00	
Phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde .	9·516	—	—	—	0·96
Phosphorsaurer Kalk .	66·050	78·76	79·52	70·00 (zusammen mit Phosphors. Magnesia)	80·10
Phosphors. Magnesia .	6·438	0·29	0·88		—
Schwefelsaurer Kalk . .	3·255	1·20	1·15	8·32	—
Kohlensaurer Kalk . .	4·979	4·58	4·72	10 20	14·80
Chlornatrium	0·698	—	—	1·88 (zusammen mit Kohlensaures Natron)	Spur (zusammen mit Kohlensaures Natron)
Kohlensaures Natron .	0·963	—	—		
Kohlensaures Kali . .	1·825	1·58	1·02	—	—
Eisenoxyd	—	0·77	Spur	—	—
Thonerde	—	8·76	7·26	—	—

b) Die phosphatischen Guanos.

Die beiden letztgenannten Phosphate bilden den Uebergang zu dem Guano; während die ersteren dadurch entstanden sind, daß Wasser sich mit den Bestandtheilen von Vogel-Excrementen, Vogel- und Fischleichen u. s. f. sättigte und auf den darunter liegenden Korallenkalk einwirkte, stellen die verschiedenen Guanosorten diese Excremente u. s. f. selbst vor. Wir kommen auf die Geschichte und Bildung der Guanolager später bei Besprechung des Peru-Guanos noch zurück und bemerken hier nur, daß, trotzdem die Guanolagerstätten in der regenlosen Zone liegen, eine größere oder geringere Einwirkung der Feuchtigkeit, zumeist der Meeresbrandung, nicht ausgeschlossen ist und diese sich in einer Zersetzung der

ursprünglichen Masse bekundet. Während dieselbe von Hause aus stark stickstoffhaltig ist, wurden durch die Einwirkung des Wassers die leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen Bestandtheile entfernt und nur die schwerer angreifbaren phosphorsauren Verbindungen blieben zurück. Auf diese Weise bildeten sich die phosphatischen Guanos, welche fast nur aus phosphorsaurem Kalk bestehen und in denen der Stickstoffgehalt auf ein kaum zu berücksichtigendes Minimum gesunken ist. Die wichtigsten derartigen Guanos sind die folgenden:

1. Der Baker-Guano.

Er stammt von der Baker-Insel, welche unter 0·140 Grad n. Br. und 176° 22½' w. L. (von Greenwich) im Stillen Ocean liegt. Die Breite von Norden nach Süden beträgt 1106 Mtr., von Osten nach Westen 1750 Mtr., ihre Höhe über dem Meeresspiegel 7·5 Mtr. Die Insel ist von einem Korallenriff umgeben, welches sich 160 Mtr. weit in's Meer erstreckt. Auf derselben ist eine von den Sandwichsinsulanern Elma genannte Pflanze sehr verbreitet; außerdem wächst daselbst der Portulack sehr reichlich, die Wurzeln beider Pflanzen werden vielfach im Guano gefunden. Die Insel ist von einer unendlichen Anzahl von Vögeln bewohnt, am meisten kommt der sogenannte Mouton, eine Art Möve vor, welcher sein Nest im Guano baut, dann der Tölpel, der Gannel, der Fregattenvogel, ferner in geringerer Anzahl der Regenvogel, die Schnepfe und der Regenpfeifer. Aus den Excrementen dieser Vögel, ihrer größtentheils aus Fischen bestehenden Nahrung und ihren todten Leibern entstand der Guano, doch ging deren Stickstoff rasch in Ammoniak und Salpetersäure über, welche von der Brandung entführt wurden, und erhielt sich nur

in der Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welche man als weiße Körnchen in das sonst braune Pulver eingemengt findet. Außerdem kommen in demselben feste, weniger gefärbte Stücke vor, welche die unversehrte Structur des Korallenkalkes zeigen oder einen Kern von Korallenkalk einschließen. Im Uebrigen stellt aber der Baker-Guano eine fein pulverige, mit Wurzelresten untermischte Masse dar, welche je nach dem Feuchtigkeitsgehalt heller oder dunkler braun gefärbt ist und sich wegen seiner lockeren Beschaffenheit, die er mit den übrigen aus dem stillen Ocean stammenden Guanosorten theilt, ganz vorzüglich zur Fabrikation von Superphosphaten eignet. Zu bedauern ist nur, daß der Import bereits in starker Abnahme begriffen ist. Nachstehend folgen einige Analysen der Handelswaare.

	1.	2.	3.	4.
Wasser	3·945	7·35	3·27	3·46
Organische Substanz .	7·758	8·86	7·00	7·58
Ammoniak	0·068	0·13	—	—
Salpetersäure . . .	0·451	—	—	0·367
Summe d. Stickstoffes	1·035	0·65	—	0·58
Eisenoxyd	0·067	0·68	1·05	—
Kalkerde	43·379	43·49	39·11	43·500
Magnesia	2·207	—	} 0·43	4·25
Kali	0·171	0·14		—
Natron	0·676	0·78		—
Phosphorsäure . . .	40·329	36·95	40·00	39·60
Schwefelsäure . . .	0·941	1·50	1·29	1·07
Chlor	0·132	0·42	—	0·392
Sand	0·009	0·35	5·50	0·356
Thonerde	—	—	2·35	—

	5.	6.	7.	8.	9.
Wasser	3·58	3·57	10·45	4·50	4·56
Org. Substanz . .	9·02	8·25	9·55	6·57	8·91
Ammoniak . . .	—	—	—	—	—
Salpetersäure . .	—	—	—	—	—
Summe d. Stickstoffes	—	—	0·32	—	0·45
Eisenoxyd . . .	—	—	—	—	—
Kalkerde	41·09	41·54	39·143	43·187	42·89
Magnesia	—	—	1·18		
Kali	—	—	—	0·427	0·56
Natron	—	—	—		
Phosphorsäure . .	38·24	39·24	37·97	39·90	37·88
Schwefelsäure . .	2·16	2·16	1·02	5·121	2·71
Chlor	—	—	0·24	—	0·26
Sand	—	—	0·20	0·295	0·23
Thonerde	—	—	—	—	—

Name der Analytiker von 1. Liebig, 2. Pincus, 3. Wolff, 4. Payen, 5. und 6. Johnson, 7. Bonal, 8. Fritzen, 9. Heider.

2. Der Mejillones-Guano.

ist momentan von noch größerer Bedeutung als der eben besprochene. Ueber das Lager giebt Dr. L. Meyn folgenden Bericht:

»Von der kurzen, kaum 25 Meilen langen, fast meridional verlaufenden Felsenküste, welche der Continentalstaat Bolivia zwischen den langen Küstenstrecken Perus und Chilis mühsam errungen, springt eine etwa 10 Meilen lange Strecke unter dem Wendekreis des Steinbockes fast drei Meilen weit in das Meer hinaus und beschirmt mit

ihrer etwas verlängert äußeren Felsenküste im Süden die Bai von Morreno, im Norden die von Mejillones.

Die letztgenannte Bai, völlig geschützt vor den Winden und vor der großen Meeresströmung durch den Vorsprung der Halbinsel Leading Bloff, den nach dem Meere zu noch Felseninseln umgeben, öffnet ihre Einsegelung unter 23° s. Br. und bildet einen vortrefflichen Hafen, in welchem gegenwärtig unmittelbar an dem Molo die Schiffe mit Guano beladen werden.

Die Gegend ist sonst eigentlich unbewohnbar. Heftige Winde, Regenlosigkeit, Morgennebel bis 10 Uhr und dann außerordentliche Hitze aus den niemals durch eine Wolke gemilderten Sonnenstrahlen, ein sandiger und felsiger Boden, ohne jegliche Vegetation, und der vollständige Mangel an Trinkwasser werden diesen Ausspruch rechtfertigen. Die Bewohner der kleinen Hafenstadt, deren Zahl früher sehr gering war — in der Nähe wurden Kupfergruben bearbeitet — und welche erst durch den Guanoverkehr wächst, erhalten ihre Nahrungsmittel durch die pacifischen Dampfer, welche hier einkehren und Kohlenlager haben, und gewinnen ihr Trinkwasser durch Destillation.

Die gewaltige Felsenhalbinsel, durchschnittlich 1000 bis 1200 Fuß hoch, erscheint oben als eine muldenförmige Sandebene, nur der Vorsprung derselben, welcher die Bai schützt, hat höhere Berge, zunächst westlich von der Stadt einen von 1500 Fuß und dann nördlich von diesem, den Hauptkörper des Felsenhornes bildend, den Morco de Mejillones, 2600 Fuß hoch. Am Abhange dieses Berges gegen die Bai befindet sich das große Guanolager. Ein langer Weg, welcher den erstgenannten Berg vermeidet, führt von der Stadt dahin.

Das Hauptlager ist etwa 1700 Fuß über dem Meeresspiegel an den unregelmäßigen Abhängen des Berges befindlich und an manchen Stellen 40 Fuß mächtig; ein weiter nördlich bei Las Tetos vorfindliches Lager ist noch nicht untersucht.

Von dem Guanolager ist mit großer Mühe durch die Kluft des Gebirges ein guter Pfad nach der Einschiffungswerfte gebaut. Etwa eine englische Meile von den Guanogruben theilt sich der Weg, dessen einer Arm sehr steil nach dem Hafenmolo hinunter geht, während der andere Weg nach einem Pavillon des Felsplateaus führt, von wo der Guano, den man in Säcken aus der Grube bringt, ebenfalls in Säcken durch einen 700 Fuß langen Sturzkasten zu einem Speicher am Anfang des Guanomolo hinabsaust. Zweihundert Tonnen können auf diese Weise täglich zur Verladung gebracht werden.

Auf der Caleta unten wohnen die Arbeiter, die Aufseher der Exporteure, die Regierungsbeamten. Die Letzteren verwiegen den Guano, dann wird er auf Schienen an das andere Ende des Molo gebracht und dort in das Schiff gestürzt.«

Die Menge des vorhandenen Mejillones-Guanos wird sehr verschieden taxirt; die Schätzungen schwanken zwischen 2 und 4 Millionen Tons. Nur eine wenige Fuß mächtige Decke von Sand und Steinen bedeckt das Lager, welches von sehr gleichmäßiger Beschaffenheit ist; es besteht zum größten Theile aus feinem, braunen Pulver; die darin vorkommenden Knollen lassen sich durch leichten Druck ebenfalls zerdrücken, doch finden sich auch geringe Mengen von Granitbröckchen; es besteht ungefähr folgendes Verhältniß:

61·38	Prozent	feines Pulver,
37·30	»	meist abgerundete, auf dem Bruche etwas hellere leicht zerbrechliche Knollen,
1·32	»	Granitstückchen.

In den Handel gelangt jedoch nur ein von Steinen völlig befreites, äußerst feines, staubförmiges Pulver, da die Firma Schröder, Michaelsen & Co. in Hamburg, welche den Alleinverkauf für Deutschland und Oesterreich hat, mit Siebvorrichtungen verbundene Dampfmühlen besitzt, welche pro Stunde 10.000 Kgr. zu liefern im Stande sind; ebenso ist eine 400 Qumtr. große Darre aufgestellt, welche zum Trocknen des seebeschädigten Guanos dient. Die genannte Firma giebt den Verbrauch in Deutschland pro Jahr auf 27½—30 Millionen Kgr. an.

Da das Lager auf dieselbe Weise wie das von Baker-Guano entstanden ist, so ist auch der Stickstoffgehalt ein geringer; er beträgt nur circa 0·7%. Bemerkenswerth ist die große Menge Magnesia und die geringe von Eisenoxyd; aus letzterem Grunde hinterläßt auch der Mejillones-Guano eine weiße Asche beim Glühen. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt durchschnittlich circa 7%; die Analyse von bei 100° getrocknetem Guano ergab:

bas. phosphors. Kalk	60·564	mit zusam. 38·404% Phosphors.
halbsaure phosphors. Magnesia . .	17·964	
schwefelsauren Kalk	1·069	
kohlensauren Kalk	2·052	
phosphors. Eisenoxyd, Thonerde . .	0·072	
gebundenes Wasser und verbrennliche stickstoffhaltige Substanz	10·161	mit zusam. 0·729% Stickstoff.
Ammoniumoxyd	0·018	

schwefelsaure Magnesia . . . . . 1·528
salpetersaure Magnesia . . . . . 0·034
Kochsalz . . . . 3·739

3. Diverse Guanophosphate.

Außer den beiden genannten Guanosorten giebt es noch eine ganze Anzahl, welche ebenfalls von Inseln des Stillen Oceans stammt, jedoch von geringer Bedeutung ist.

Der Jarvis-Guano wird auf der Jarvis-Insel gefunden, welche unter 0° 22′ nördl. Br. und 159° 55′ w. L. liegt, 1487 Yards lang, 1870 Yards breit ist und 30 Fuß über dem Meeresspiegel liegt.

Auf der Insel befinden sich mehrere Guanolager; eines derselben führt den Namen »Klinker«; hier ist die Lagerung folgende: Die unterste besteht aus reinem schwefelsauren Kalke, unmittelbar auf dem Korallenriff ruhend. Die mittlere ist aus organischen Stoffen und phosphorsauren Salzen zusammengesetzt und die obere wird von phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalke mit Spuren von organischen Stoffen und löslichen Salzen gebildet. Die übrigen Lager sind ohne besondere Eigenthümlichkeit; sie haben das Aussehen eines schwarzen Pulvers. Der Jarvis-Guano war der erste, welcher von den dortigen Inseln nach Europa importirt wurde, doch hat er in Folge seines geringeren Phosphorsäure- und hohen Gypsgehaltes dem Baker-Guano das Feld räumen müssen. Nach einem Durchschnitt aus 100 Analysen enthält er:

Wasser	8·53	Prozent
organische Substanz . .	10·26	»
phosphors. alkal. Erden .	74·89	»
Kali und Natron . . .	1·45	»
Gyps	4·74	»
kohlens. Kalk	0·13	»

Zu derselben Inselgruppe gehören die ebenfalls Guanophosphate liefernden Malden-, Starbuck- und Enderburger Inseln, von denen noch die erstere die bedeutendste ist, da sie fast 4000 Tons pro Jahr nach Hamburg lieferte.

Von Wichtigkeit scheinen die etwas mehr westlich liegenden Phönix-Inseln zu werden, deren Ausbeutung in neuerer Zeit von der Phönix-Guano-Compagnie in Honolulu in Angriff genommen wurde.

Die Inseln besitzen zahlreiche Vertiefungen von verschiedener Ausdehnung, welche einst das Bett von Lagunen waren. In diesen Vertiefungen finden sich Guanoablagerungen, welche von einer Schicht Sand und Korallentrümmer bedeckt sind; ihre Mächtigkeit schwankt zwischen 6 Zoll und 4 Fuß.

Die Analysen zeigen, daß der dortige Guano zu dem besten zählt:

Feuchtigkeit	1·19	1·19	2·08	2·39%
darin Stickstoff . . .	0·39	0·77	0·61	0·77
organische Substanzen .	2·03	5·22	3·97	10·60
Kalk	46·32	50·60	44·39	45·13
Magnesia	4·93	2·38	6·17	2·13
Kohlensäure	4·62	0·30	3·47	0·68
Phosphorsäure	41·03	37·62	38·69	37·28
Schwefelsäure	0·20	3·05	1·88	1·22
Sand	0·22	0·99	0·24	0·14

Auch an vielen Punkten der afrikanischen Küsten finden sich zersetzte Guanos, jedoch sind alle dort aufgedeckten Lager sehr gering an Menge und Qualität und sind dieselben daher meist jetzt verschollen. Der einzige Guano, der noch jetzt zuweilen, wenn auch in unbedeutenden Quan-

titäten, eingeführt wird, ist der aus der Saldanhabay. Der Alguabay-Guano erwies sich bald als zu geringhaltig, da er stark mit Gyps verunreinigt ist, und sein Import hörte daher rasch auf. (Rümpler, käufliche Düngestoffe.)

Ueber den gegenwärtigen Stand der Guanolager berichtet E. Güssefeld, daß die der Insel Baker, Howland, Enderburg, Jarvis, Brows, Fanning, Lacepede, Malden und Sidney im Stillen Ocean (Pacific-Guano) nur noch theilweise zur Versorgung des europäischen Bedarfes dienen, meist deshalb, weil die Ausbeutung der Kostspieligkeit und der niedrigen Werthe wegen eingestellt und noch nicht wieder aufgenommen wurde, wie dies der Fall ist bei den erstgenannten sieben Inseln. Alle diese Inseln enthalten noch Vorräthe, wenn schon größtentheils nur in schöner Krustenform; die Fanning-, Brows- und Lacepede-Inseln wurden neuerdings wieder bearbeitet und es kamen bereits Zufuhren davon heran; dagegen hat die Bearbeitung der außerordentlich ergiebigen Malden-Insel niemals aufgehört und wurden im Laufe des Jahres 1883 etwa 12—15.000 Tonnen abgeladen, ebenso finden von der Sidney-Insel und anderen kleinen neu entdeckten Pacific-Inseln Abladungen statt. Wenn schon von dem Pacific-Guano keine übermäßig große Zufuhr zu erwarten ist, so kommt doch immer reichlich genug, um die Ansprüche Derjenigen zu befriedigen, welche Werth auf ein Superphosphat zu legen wissen, welches aus reinem Pacific-Guano hergestellt wird und welches unter dem altbekannten Namen Baker-Guano-Superphosphat sich durch alle Zeiten einen guten Ruf erhalten hat.

Einen neuen Guano bringen Schröder, Michaelsen & Co. in Hamburg, welche Besitzer der Lager sind in den Handel. Derselbe stammt von den Aves-Inseln im

Caraibischen Meerbusen an der Küste von Venezuela, und hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	6·83%
Organische Substanz .	7·03 »
Eisenoxyd	0·22 »
Thonerde	0·36 »
Kalk	42·62 »
Magnesia	2·03 »
Kali	0·14 »
Natron	1·44 »
Ammoniumoxyd . .	0·22 »
Phosphorsäure . . .	33.12 »
Schwefelsäure . . .	1·19 »
Kohlensäure	3·84 »
Salpetersäure . . .	Spur.
Chlor	1·07%
Kieselsäure	0·18 »
Fluor	0·00 »
Sand	0·17 »
	100·46.

c) Knochenphosphate.

Der thierische Organismus vollführt in der Bildung der Knochen eine Concentration der in den Pflanzen, besonders in deren Samen enthaltenen Phosphorsäure. Wir werden später noch ausführlich auf die Knochen zurückkommen, müssen jedoch hier einige Knochenpräparate behandeln, welche lediglich dem Phosphorsäuregehalt ihre Bedeutung als Düngemittel verdanken.

1. Die Knochenkohle.

Ein großer Theil der Knochen, und gerade die besten, werden zur Bereitung von Knochenkohle verwendet.

Durch Glühen bei Luftabschluß wird die Leimsubstanz der Knochen verkohlt; unter Beibehaltung der Structur bleibt eine poröse Substanz, die Knochenkohle, zurück, welche aus einem innigen Gemenge von Kohle mit den anorganischen Salzen der Knochen, also im Wesentlichen phosphorsauren und kohlensauren Kalk besteht. Die Kohle ist jedoch nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält außer einer geringen Menge Wasserstoff noch ungefähr ein Zehntel des Kohlenstoffgehaltes, welcher zwischen 6 und 12% schwankt, an Stickstoff. Eine vorzügliche Kohle wurde folgendermaßen zusammengesetzt gefunden:

Kohle	11·00%
phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia	80·00
kohlensaurer Kalk	8·00
schwefelsaurer Kalk	0·2
Alkalisalze	0·4
Eisenoxyd	0·1
Kieselsäure	0·3

Die Knochenkohle besitzt vermöge der feineren Vertheilung des in ihr enthaltenen Kohlenstoffes die Fähigkeit, aus Lösungen Farbstoffe und gewisse Salze aufzunehmen, und findet aus diesem Grunde in der Zucker-Fabrikation eine außerordentliche Verwendung. Natürlich hat dieses Absorptionsvermögen eine Grenze und die Kohle wird unwirksam, sobald eine gewisse Menge Zuckersaft durch sie filtrirt wurde. Durch Einwirkung chemischer Agentien, insbesondere durch Salzsäure und durch Gährung, entzieht man

ihr wiederum die absorbirten organischen Stoffe und Kalksalze und stellt durch Waschen und darauf folgendes Glühen eine wiederum wirkungsfähige Knochenkohle her. Auch dieser Proceß indessen läßt sich nicht bis in das Unendliche fortsetzen; die Kohle wird immer reicher an Stickstoff und ärmer an phosphorsauren alkalischen Erden, so daß sie schließlich für Filtrationszwecke unbrauchbar wird. Diese gebrauchte Knochenkohle giebt ein vorzügliches Material für die Dünger-, speciell für Superphosphat-Fabrikation ab, ebenso wie der beim Waschen der wiederbelebten Knochenkohle sich abreibende Staub, welcher in Setzbassins aufgefangen und getrocknet wird. Früher wurden die Knochen als ganze verkohlt und dann erst auf die gewünschte Korngröße gebrochen; dabei erhielt man sehr viel feinen Staub, welcher mitunter ebenfalls an die Düngerfabriken abgegeben wurde, größtentheils jedoch als Beinschwarz und zur Schuhwichs-Fabrikation verwendet wurde und heute noch dazu in Anwendung kommt, gegenwärtig jedoch verkohlt man die Knochen schon in der gewünschten Körnung und vermeidet dadurch die große Menge Kohlenstaubes

Die Zusammensetzung gebrauchter, an Düngerfabriken abgegebener Knochenkohle giebt Völker folgendermaßen an:

Wasser und organ. Stoffe	30·26	9·52	30·15	27·98	17·38
phosphors. alkal. Erden .	60·75	82·48	55·01	49·69	68·53
kohlens. Kalk, Magnesia u. s. f.	5·96	6·19	8·81	13·90	9·42
Sand (durch Verlust bestimmt	3·03	1·81	6·03	8·43	4·67
—	12·63	12·54			
—	68·41	70·16			
—	14·27	12·77			
—	4·69	4·53			

Von der Veränderung, welche die Knochenkohle während ihres Gebrauches in der Zucker-Fabrikation durchmacht, geben die nachfolgenden Analysen ein Bild:

	Stickstoff	Kohle und organische Stoffe	Phosphors. alkalische Erden	Kohlensaurer Kalk	Auflösl. Salze	Sand Thon u. s. f.
Frische Knochenkohle .	1·12	11·6	73·1	8·0	1·0	6·3
Einmal gebr. Knochenkohle	1·95	21·1	64·6	6·4	1·6	6·3
Zweimal gebrauchte Knochenkohle . . .	3·95	42·2	46·0	3·3	1·4	7·1
Pulverförmige frische Knochenkohle . . .	1·61	11·0	75·6	7·3	1·6	11·8
Pulverförmige einmal gebrauchte Knochenkohle	2·54	36·2	52·6	10·0	3·8	6·2
Pulverförmige zweimal gebrauchte Knochenkohle	3·18	42·5	47·3	4·5	0·8	5·2

2. Knochenasche.

Werden die Knochen unter Luftzutritt erhitzt, so verbrennen die gesammten organischen Bestandtheile und nur die anorganischen bleiben zurück. Eine derartige Knochenasche wird von Südamerika aus in den Handel gebracht, wo der kaum glaubliche Ueberfluß an Rindvieh zu den größten nationalökonomischen Verschwendungen Veranlassung giebt.

Große Mengen von Thieren werden getödtet, nur um die Hörner, Häute und das Fett zu gewinnen, und es ist nicht das geringste Verdienst Liebig's, durch die Fleischextract-Fabriken, in denen auch die übrigen Theile des

Schlachtviehes rationell verwerthet werden und die auf seine Anregung gegründet wurden, bisher vergendete werthvolle Stoffe nutzbar gemacht zu haben. Doch ist dies nur zum kleinsten Theil möglich, sonst wurden und werden noch die Knochen lediglich als Brennmaterial in der Haushaltung und zum Auskochen des Fettes verwendet, da anderes Brennmaterial dort fast gar nicht vorhanden ist. In Folge dessen haben sich dort, nämlich in den Ebenen der La Plata-Staaten und der brasilianischen Provinz Rio Grande, große Vorräthe von Knochenasche angehäuft, deren Werth erst in der Neuzeit erkannt und deren Ausbeutung mit solcher Energie in Angriff genommen wurde, daß bereits heute der Import in starker Abnahme begriffen ist, da die jetzige Production im Verhältniß zur Nachfrage viel zu schwach ist.

Die Knochenasche stellt eine weiße, mit grauen und schwarzen, nicht vollständig veraschten Stücken untermischte Masse dar, welche in der Zusammensetzung der Knochenkohle bis auf den Kohlenstoffgehalt gleicht und auch in Folge der Art ihrer Gewinnung öfter mit Sand untermischt ist. Die Zusammensetzung einiger südamerikanischer Knochenaschen wurde von Völker wie folgt gefunden:

Wasser	4·83	9·91	15·34	3·29	10·30
organische Substanz	4·06	1·75	2·03		
Phosphorsäure .	35·38	33·89	32·53	38·12	29·56
Kalkerde	41·27	39·53	37·84	44·47	34·48
Kalkerde, nicht an Phosphorsäure gebunden . . .	3·53	4·07	1·92	4·45	1·02
Sand	6·95	8·32	6·51	3·90	20·24

Magnesia	0·97	0·99	1·48		
Alkalien	—	1·39	0·84		
Eisenoxyd u. Thonerde			0·21	5·67	4·40
Kohlensäure . . .	3·01	0·78	0·84		
Schwefelsäure . .			0·37		
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
phosphors. Kalkerde	76·65	73·42	70·46	82·59	64·04

Wie man sieht, ist auch kaustischer Kalk vorhanden, welcher beim Glühen durch Einwirkung des Kohlenstoffes auf den kohlensauren Kalk der Knochen sich bildet.

3. Leimkalk.

Aus den Knochen wird der Leim auf zweierlei Weise gewonnen: entweder man löst durch Kochen unter Dampfdruck die Knorpelsubstanz, d. i. die leimgebende Substanz auf, wobei ein mehr oder minder stickstoffreicher, phosphorsaurer Kalk zurückbleibt, der gemahlen als Knochenmehl verkauft wird, worüber unten mehr, oder man löst mittelst Salzsäure die anorganischen Bestandtheile, also besonders den phosphorsauren Kalk auf, wobei der Knorpel vollständig in der Form des ursprünglichen Knochens zurückbleibt. Im letzteren Falle erhält man eine Lösung von saurem phosphorsauren Kalk, welche man früher unbenützt fortlaufen ließ, die aber jetzt ebenfalls für Dungzwecke in vortheilhafter Weise verwerthet wird. Durch Zusatz von Kalk schlägt sich nämlich wiederum der dreibasisch phosphorsaure Kalk nieder. Der Niederschlag wird abgepreßt und im Freien aufbewahrt, wobei durch den Regen das noch anhaftende Chlorcalcium ausgewaschen wird. Er enthält stets wechselnde Mengen an Feuchtigkeit und, was für die

weitere Verarbeitung sehr schädlich ist, nicht unbedeutende Mengen von Aetzkalk, da derselbe stets im Ueberschusse zugefügt wird. Eine Analyse von Wicke ergab:

26·10 Wasser und organische Stoffe,
53·49 phosphorsauren Kalk,
2·17 phosphorsaure Magnesia,
5·31 phosphorsaures Eisenoxyd,
2·07 schwefelsauren Kalk,
0·88 kohlensauren Kalk,
3·49 Chlorcalcium,
0·46 Kalk,
0·50 Kali und Natron,
5·53 unlöslichen Rückstand.

Mitunter wird dieser Leimkalk, anstatt zur Superphosphat-Fabrikation zu dienen, mit stickstoffhaltigen Rückständen von der Leimbereitung zusammen vermahlen und als Düngemittel in den Handel gebracht.

4 Thomasschlacke.

Seit wenigen Jahren ist die Zahl der phosphorsäurehältigen Materialien um eines vermehrt worden, welches trotz der kurzen Zeit, die seit seinem Erscheinen verflossen ist, die Aufmerksamkeit sowohl der Düngerfabrikanten als Consumenten in hohem Grade auf sich gezogen hat — die der ersteren, weil die Befürchtung vorliegt, daß die Fabrikation eines werthvollen Düngemittels eine Dependence der Eisenhütten werden könne, die der letzteren, weil eine neue ergiebige Quelle von Phosphorsäure erschlossen wurde, die wegen ihrer allgemeinen Verbreitung auch allgemein ein Sinken des Preises der Phosphorsäure zur Folge haben kann.

Mit dem Namen »Thomasschlacke« wird die bei dem sogenannten Thomas-Gilchrist-Processe fallende Schlacke bezeichnet, welche den gesammten Phosphorgehalt des Eisens in der Form von Phosphorsäure, an Kalk und Eisenoxyd gebunden, enthält.*) Ueber diesen Proceß diene Folgendes:

In der Eisenindustrie war es von der höchsten Wichtigkeit, bei der Stahlbereitung die letzten minimalen Mengen von Phosphor zu entfernen, da selbst eine geringe Menge von nur wenigen Zehntel Prozenten Phosphor den Stahl kaltbrüchig macht. Durch die übliche Bearbeitung des Roheisens, auch durch die starke Oxydation in der Bessemer-Birne (Convertor) war es nicht möglich gewesen, den Phosphor genügend zu entfernen. Da alle deutschen Eisenerze aber mehr oder weniger Phosphorsäure enthalten (im Durchschnitt circa 0·23% Phosphorsäure), so war es nicht möglich, einen für alle Zwecke tadellosen Stahl aus deutschen Erzen zu gewinnen, und man war für diese Zwecke vielfach auf ausländische (schwedische, englische) phosphorfreie Eisenerze angewiesen.

Es sind vielfache Versuche gemacht worden, die Phosphorsäure schon aus den Eisenerzen zu extrahiren, aber nur mit ungenügendem Erfolge. So werden in Kladno in Böhmen seit zwölf Jahren die Eisenerze durch schweflige Säuren ausgelaugt und entphosphort und dabei als Nebenproduct ein Eisen- und Thonerde-Phosphat gewonnen, welches sich auf dem Düngermarkt gut eingeführt hat. Aber eine wesentliche Verbesserung von allgemeiner Durchführbarkeit trat erst durch das Verfahren von Gilchrist Thomas ein, welches im Jahre 1876 patentirt wurde. Darnach wird die Entphosphorung des Eisens in einer mit basischem

*) Nach den Verhandlungen des Vereines deutscher Dünger-Fabrikanten.

Futter versehenen Bessemer-Birne und durch Zusatz von Kalk bewirkt. Das Verfahren von Thomas bewährte sich in der Praxis und war in zweierlei Hinsicht von der höchsten Bedeutung.

1. War es der Eisenindustrie möglich, aus den einheimischen phosphorhaltigen Eisenerzen einen tadellosen Stahl zu produciren.

2. Die in den Eisenerzen in minimaler Menge vorkommende Phosphorsäure gewissermaßen zu concentriren und so für die Dünger-Fabrikation und die Landwirthschaft nutzbar zu machen.

Der Thomas-Proceß ist in Kurzem folgender:

Die Bessemer-Birne (Convertor) — ein oben offenes, mit einem durchlöcherten Boden versehenes und um eine horizontale Achse drehbares birnförmiges Gefäß, welches zur Aufnahme des geschmolzenen Roheisens bestimmt ist — war früher mit feuerfesten, kieselsäurereichen Steinen ausgekleidet. Thomas versah die Birne mit basischem Futter aus Dolomit (magnesiahaltigem Kalkstein), welcher mit Theer gemengt, geglüht und zu Stein geformt wurde. Wenn das geschmolzene Roheisen in die Birne eingelassen ist, setzt man stark gebrannten, noch heißen Kalk zu, theils um das Futter der Birne zu schonen, theils um die gebildete Phosphorsäure, resp. Kieselsäure, leichter und vollständiger zu binden, und zwar circa 16—18 Kilo Kalk auf 100 Kilo Roheisen, und läßt dann einen gepreßten Luftstrom durch die Oeffnungen des Bodens in die geschmolzene Masse eintreten. Es findet eine lebhafte Verbrennung statt; zuerst verbrennt Silicium, Mangan, dann Kohlenstoff, zuletzt, unter großer Temperatursteigerung, Phosphor; die sich nun entwickelnden rothen Eisendämpfe zeigen das Ende des Processes an. Die durch die Verbrennung gebildete Kiesel-

säure und Phosphorsäure ist zum kleineren Theil in das basische Futter eingezogen, zum größeren Theil schwimmt sie, an den zugesetzten Kalk gebunden, gemengt mit oxydirtem Eisen, als Schlacke auf der Oberfläche. Die Birne wird gekippt, die flüssige Schlacke fließt in untergeschobene Kastenwagen und wird auf die Halde gefahren.

Die rohe Schlacke bildet eine schwarze poröse Masse, durchsetzt mit zahlreichen Einschlüssen von metallischen Eisen- und Kalkstücken. Ein ungefähres Bild der Zusammensetzung geben die nachfolgenden Analysen:

	Prozent		
Phosphorsäure . .	16·79	17·23	19.20
Kieselsäure . . .	7·25	6·60	7·20
Kalk	50·66	53·28	49·00
Magnesia	7·13	7·50	3·75
Eisenoxyd	3·98	4·40	4·83
Eisenoxydul . . .	7·85	10·06	9·00
Manganoxydul . .	4·11	3·40	4·62
Schwefelcalcium .	1·06	1·06	0·92

Die Verarbeitung der Schlacke auf ein Düngemittel, welches die Phosphorsäure in concentrirterer und leichter löslicher Form enthält, bildet den Gegenstand einer ganz außerordentlich großen Anzahl von Patenten. Praktisch ausgeführt in größerem Maßstabe ist jedoch nur das Scheibler'sche Verfahren, welches in Folgendem besteht:

Die Schlacken werden in einem Flammofen mit oberschlächtigem Feuer in Stücken von Erbsen- bis Faustgröße bei Rothgluth geröstet, um die Metalloxyde in Oxyde oder Oxyd-Oxydule überzuführen. Nach der Röstung werden die Schlacken fein gepulvert und mit Salzsäure extrahirt. Um

hierbei einer Lösung des Eisenoxydes und einem Coaguliren der Kieselsäure vorzubeugen, wird sehr verdünnte Salzsäure von etwa 1 ½° Bé. angewendet. Die Lösung wird mit Kalk gefällt, der Niederschlag mittelst Filterpressen abfiltrirt und in Thelen'schen Trockenpfannen getrocknet. Er enthält in diesem Zustande circa 35% Phosphorsäure, wovon fast das ganze Quantum in citronensaurem Ammoniak löslich ist. Der Rückstand von der Extraction zeigt folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	1·40%
Phosphorsäure . . .	3·00 »
Eisenoxyd	49·80 »
Manganoxyd . . .	17·06 »
Kalk	15.60 »
Magnesia	12·50 »

Die Resultate, welche die beiden in Rede stehenden Fabriken (bei Stolberg und Schalke) erst nach längeren Erfahrungen erzielten, vermochten nicht zur weiteren Verbreitung des Verfahrens aufzumuntern. Auch hat dasselbe den Uebelstand, daß es große Mengen billige Salzsäure erfordert, die nicht häufig zu haben ist und bei der weiteren Ausbreitung des Ammoniaksoda-Verfahrens immer seltener zu haben sein wird. Vor zwei Jahren brachte nun zuerst G. Hoyermann in Nienburg a. W. die gemahlene Schlacke unter dem Namen »Peiner Phosphatmehl« als directes Düngemittel in den Handel und hat dieses neue Product seitdem eine wachsende Verbreitung gefunden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß ein verhältnißmäßig großer Theil der Phosphorsäure citratlöslich, d. h. leicht resorbirbar ist, und zwar desto mehr, je feiner die Mahlung ist. Der in der Schlacke enthaltene freie Kalk dürfte außerdem eben-

falls für den Boden von Nutzen sein; von manchen Seiten wird sogar diesem der größte Antheil an dem günstigen mit gemahlener Schlacke erzielten Erfolge zugeschrieben. Im Besonderen wird dieselbe für Moorboden empfohlen, doch bleiben die Ansichten über den Werth der feingemahlenen Schlacke als Düngungsmittel noch immer getheilt, und ist es bei der kurzen Zeit, welche seit der Einführung derselben verflossen ist, und dem langen Zeitraume, welcher zur Durchführung von Düngungsversuchen nothwendig ist, nicht möglich, die Acten hierüber zu schließen. Jedenfalls darf nicht unerwähnt bleiben, daß die wechselnde Beschaffenheit der Schlacken und die durch ihre Härte verursachte, schwierige und kostspielige Feinmahlung große Hindernisse sind, welche eine vollständige Verdrängung der Superphosphate durch das Schlackenmehl, wie schon von mancher Seite gefürchtet wurde, nie zulassen werden.

2. Die Superphosphate.

Der alte Satz: Corpora non agunt nisi soluta, die Körper wirken nur in gelöstem Zustande auf einander, findet auch bei der Anwendung der Dünger seine Bestätigung. Die Pflanze kann die ihr vom Boden gebotenen Nährstoffe nur dann sich zu Nutze machen, wenn sie ihr in Lösung dargeboten werden; wir haben bereits oben in der Einleitung gesehen, daß ein Boden, dessen chemische Analyse einen großen Gehalt an Nährstoffen aufweist, doch durchaus unfruchtbar sein kann.

Die phosphorsäurehältigen Düngemittel nun, die wir soeben betrachtet haben, enthalten sämmtlich die Phosphorsäure in der Form von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, also in unlöslicher. Allerdings ist ein gewisser Unterschied

in der Löslichkeit der verschiedenen Düngemittel vorhanden; es leuchtet ein, daß der festkrystallisirte Apatit bedeutend schwieriger löslich sein muß, als der in der möglichst feinen Form gefällte Leimkalk; wir werden auch später noch Gelegenheit haben, nachzuweisen, daß die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes durch gewisse in den gemischten Düngemitteln enthaltene Stoffe erhöht wird. Solche sind jedoch bei der eben behandelten Classe von Düngemitteln nicht vorhanden und nur die Einwirkung der Atmosphärilien kann für die Löslichkeitsverhältnisse derselben in Betracht kommen. Besonders ist es die Kohlensäure, welche auf die Lösung des phosphorsauren Kalkes von günstigem Einflusse ist. Nach Versuchen, die Bischof angestellt hat, löst sich ein Theil phosphorsaurer Kalk in den verschiedenen Formen, jedoch fein gepulvert, in folgenden Mengen von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser:

1 Theil Phosphorit (Apatit) löste sich in 393.000 Theilen,

1	»	» » nach starkem Schütteln in	96.570	»
1	»	künstlich dargestellter, noch feuchter phosphorsaurer Kalk in	1503	»
1	»	derselbe getrocknet in	2042	»
1	»	gebrannte Knochen, welche mehrere Jahre gelegen hatten, in . . .	2823	»
1	»	frische Ochsenknochen geschabt in .	4610	»
1	»	» » nachdem sie 18 Tage in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelegen hatten, in	4030	»
1	»	frische Ochsenknochen als Hobelspäne, ebensolange in Wasser gelegen, in	2981	»

1 Theil	gekochte Ochsenknochen, ebensolange in Wasser gelegen, in	3643 Theilen
1 »	fossile Knochen, welche wenigstens 30 Jahre vergraben waren, in .	5400 »

Zu ganz ähnlichen Resultaten kam Dietrich bei seinen Untersuchungen über die Löslichkeit der Phosphorsäure, wie sie in den verschiedenen als Düngemittel am häufigsten angewandten Substanzen enthalten ist. Er brachte die einzelnen Stoffe mit halb mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zusammen und ließ dieses einmal 48 Stunden, in einer zweiten Versuchsreihe zwölf Wochen lang einwirken und bestimmte dann die in Lösung gegangene Menge von Phosphorsäure. So fand er, daß 1 Theil Phosphorsäure folgende Mengen von kohlensäurehaltigem Wasser erfordere, um gelöst zu werden:

1 Theil Phosphorsäure in	nach 48 Stunden	nach 12 Wochen
Lahnphosphorit, hochpercentig	52·910	39·216
» geringhaltig	60·241	60·241
Baker-Guano	19·047	8·333
Knochenmehl	18·832	5·981
Gefällter dreibasisch phosphors. Kalk ($Ca_3(PO_4)_2$)	13·513	3·634
Gefällter phosphors. Kalk, secund. Salz ($CaHPO_4$) .	5·396	2·281

Die Schlußfolgerungen, die sich aus diesen Untersuchungen ergeben, liegen auf der Hand. Der Phosphorit kann als absolut unlöslich betrachtet und daher in rohem Zustande kaum überhaupt als Düngemittel angesehen werden, da die zu seiner Lösung erforderliche Menge Wasser im Ackerboden nie vorhanden ist; besser steht es mit dem

Baker-Guano (überhaupt mit den Guanosorten), während der künstlich dargestellte phosphorsaure Kalk am leichtesten löslich ist, und zwar um so leichter, je geringer die Menge Kalk im Verhältniß zur Phosphorsäure ist.

Es war zuerst Liebig, welcher im Jahre 1840, zu einer Zeit, wo man künstliche Düngemittel nur in äußerst beschränktem Maße anwendete und von phosphorsäurehaltigen eigentlich nur die Knochen kannte, den Vorschlag machte, den in den Knochen enthaltenen dreibasisch phosphorsauren Kalk durch Zusatz von Schwefelsäure in den sauren phosphorsauren Kalk überzuführen und dadurch die Phosphorsäure in eine leicht lösliche Form zu bringen. Auch diesmal bewährte sich das Sprichwort, daß der Prophet nichts in seinem Vaterlande gilt, denn zuerst wurde diese Neuerung von einem englischen Landwirthe Mr. Flemming zu Bansland angewendet. Er verwandelte nicht in einer Fabrik, sondern auf einer Scheunentenne englische Koprolithen in Superphosphate (1841) und erzielte mit dem so hergestellten Dünger auf seinem Acker so bedeutende Erfolge, daß er sehr bald Nachahmer fand. Der Knochenfabrikant Lawes war der Erste, der es versuchte, Superphosphat in größerem Maßstabe darzustellen. So wurde durch diesen einen Gedanken Liebig's die Düngerindustrie nicht in neue Bahnen gelenkt, nein, sie wurde ganz neu geschaffen, aber wie das nur zu oft vorgekommen ist, hatten nicht die deutsche Industrie und die deutsche Landwirthschaft den Nutzen davon, die Idee mußte nach England auswandern und kehrte von dort aus in's Praktische übertragen zu uns zurück (Rümpler).

Zum Verständniß der Superphosphat-Fabrikation bedarf es einer Darlegung der Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Kalke. Es bestehen deren drei:

Die erste Verbindung ist die natürlich vorkommende, der neutrale phosphorsaure Kalk, welcher von allen drei Verbindungen die meiste Menge Kalk enthält und durch die Formel $Ca_3(HPO_4)_2$ dargestellt wird.

Die zweite Verbindung enthält nur Zweidrittel dieser Kalkmenge und heißt zweidrittelphosphorsaurer Kalk; ihre Formel ist $Ca_2(HPO_4)_2$ oder $CaHPO_4$.

Die dritte Verbindung enthält nur die Hälfte des Kalkes der zweiten Verbindung und heißt saurer phosphorsaurer Kalk; ihre Formel ist $Ca(H_2PO_4)_2$.

Von diesen drei Verbindungen ist nur die dritte, das saure Kalksalz, in Wasser löslich, die beiden anderen sind unlöslich; es muß daher Ziel der Superphosphat-Fabrikation sein, dieses letzte Salz herzustellen. Dies geschieht auf die Weise, daß man dem natürlichen, neutralen Kalkphosphat zwei Drittel seines Kalkgehaltes entzieht, was fast ausschließlich mittelst Schwefelsäure geschieht.

Fügt man nämlich zu dem neutralen Kalksalze so viel Schwefelsäure, als nothwendig ist, um zwei Drittel seines Kalkgehaltes in schwefelsauren Kalk zu verwandeln, so erhält man neben diesem die dritte Verbindung der Phosphorsäure, den sauren phosphorsauren Kalk, nach der Gleichung

$$\underbrace{Ca_3(HPO_4)_2}_{\text{neutr. phosphors. Kalk}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{2 Schwefelsäurehydrat}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{4 Wasser}} =$$

$$\underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{saurer phosphors. Kalk}} + \underbrace{2\,(CaSO_4 + 2\,H_2O)}_{\text{2 kryst. Gyps.}}$$

Die Hinzugabe von Wasser ist nothwendig, um den Gyps in krystallisirtem Zustande zu erhalten und die Zersetzung zu erleichtern.

Diese Zersetzung geht jedoch erst innerhalb einer gewissen Zeit vor sich; vermischt man die der Theorie nach erforderlichen Mengen, nämlich

310 Theile phosphorsauren Kalk
$2 \times 98 = 196$ Theile Schwefelsäurehydrat,

verdünnt die sich stark erhitzende noch breiige Masse schleunigst mit viel Wasser und filtrirt, so findet man in dem Filtrat nicht die gesammte Menge von angewandter Phosphorsäure in der Form von saurem phosphorsauren Kalk, sondern nur zwei Drittel desselben und diese als freie Phosphorsäure; die Schwefelsäure hat also zwei Drittel des angewandten phosphorsauren Kalkes in schwefelsauren Kalk und Phosphorsäure zersetzt und ein Drittel gänzlich unangegriffen gelassen.

Verdünnt man jedoch die Masse erst nach ihrer vollständigen Erhärtung mit Wasser, so findet man, daß der Proceß nach obiger Gleichung vor sich gegangen ist, d. h., daß im Filtrate die gesammte Phosphorsäure als saurer phosphorsaurer Kalk vorhanden ist; die freie Phosphorsäure hat also auf den noch unangegriffenen Rest von dreibasisch phosphorsaurem Kalk gewirkt und diesen in den einbasischen verwandelt. Darauf, das dieser Proceß, von dem also abhängig ist, daß man ein Drittel der Phosphorsäure mehr im löslichen Zustande gewinnt, auch in der That vor sich geht, ist außer einer gewissen Zeitdauer auch der Zustand des angewandten Phosphats selbst von großem Einfluß; bei Phosphaten organischen Ursprungs und bei feiner gepulverten verläuft der Proceß viel vollständiger und schneller als bei den krystallinischen Mineralphosphaten und gröblich gemahlenen.

Noch einen anderen Vorgang haben wir hier in Betracht zu ziehen. Kommt nämlich saurer, phosphorsaurer

Kalk mit dreibasisch phosphorsaurem Kalk zusammen, so verbindet er sich mit diesem zu dem ebenfalls unlöslichen zweibasischen nach der Formel:

$$\underbrace{Ca_3(HPO_4)_2}_{\text{dreibas. phosphors. Kalk}} + \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{saur. phosphors. Kalk}} = \underbrace{2\,Ca_2(H_2PO_4)_2}_{\text{zweibas. phosphors. Kalk}}$$

Eine derartige Zersetzung tritt nur ein, wenn man eine zur Ueberführung des dreibasisch phosphorsauren Kalkes in sauren phosphorsauren Kalk nicht genügende Menge Schwefelsäure anwendet, wodurch ein Theil desselben unangegriffen bleibt. Dieser Rest verbindet sich dann mit dem bereits aufgeschlossenen sauren phosphorsauren Kalk und bildet eine entsprechende Menge zweidrittelphosphorsauren Kalk, der unlöslich ist, wie bereits bemerkt, und den Gehalt des Superphosphates an löslicher Phosphorsäure auf diese Weise verringert; man bezeichnet diesen Vorgang mit dem »Zurückgehen« der Phosphorsäure.

Derselbe Vorgang findet statt, wenn in dem zum Aufschließen gelangenden Phosphat Eisenoxyd oder Thonerde vorhanden sind, nur mit dem Unterschiede, daß sich in diesem Falle außer dem unlöslichen basischen phosphorsauren Kalk auch unlösliches phosphorsaures Eisenoxyd bildet nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{dreibas. phosphors. Kalk}} + \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} = \underbrace{Ca_2(HPO_4)_2}_{\text{zweibas. phosphors. Kalk}} + \underbrace{Fe_2(PO_4)_2}_{\text{phosphors. Eisenoxyd}} + \underbrace{(H_2O)_3}_{\text{Wasser.}}$$

Dieser Proceß wird durch erhöhte Temperatur und starkes Austrocknen beschleunigt.

Man sollte nun glauben, daß dieser Uebelstand des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure — und bei

manchen Phosphaten, z. B. den Lahnphosphoriten, ist er in sehr hohem Grade vorhanden — leicht durch Anwendung einer größeren Menge von Schwefelsäure zu beseitigen wäre. Dem ist jedoch keineswegs so, denn bei der Anwendung von so viel Schwefelsäure, daß die ganze Menge der vorhandenen Phosphorsäure als solche in Freiheit gesetzt wird, ergiebt sich ein anderer Uebelstand, daß nämlich das fertige Product eine nasse Masse bildet, welche sich nicht, besonders in Maschinen, ausstreuen läßt, abgesehen von anderen, nicht unwichtigen Uebelständen. Wir werden später sehen, wie man das Zurückgehen am besten vermeidet.

Was nun das Aufschließen selbst anbetrifft, so ist die Menge der Schwefelsäure nach der mitgetheilten Formel leicht zu berechnen; 310 Theile phosphorsaurer Kalk erfordern 98 Theile Schwefelsäurehydrat. Nun kommt aber die Schwefelsäure im Handel nie als reines Hydrat vor, sondern in drei Concentrationsgraden, nämlich: 66° Beaumé starke ist solche, die in Platingefäßen concentrirt wurde; sie enthält 95—98% Schwefelsäurehydrat, 60° Beaumé starke ist in Bleigefäßen concentrirt mit 80% Schwefelsäurehydrat, und 50° Beaumé starke, enthaltend 64% Schwefelsäurehydrat, ist die sogenannte Kammersäure, d. h. solche, welche direct aus den Bleikammern, in denen die Bildung der Schwefelsäure vor sich geht, abläuft. Die Preise dieser drei verschiedenen Säuren entsprechen nicht dem Prozentgehalt, vielmehr steigen sie unverhältnißmäßig mit der Concentration, da das Verdampfen des Wassers gerade bei der Schwefelsäure große Kosten und kostspielige Apparate erfordert. Nun ist jedoch die Anwendung einer sehr concentrirten Säure weder geboten noch vortheilhaft, letzteres nicht, weil das erhaltene Product steinig wird,

ersteres nicht, weil, wie aus der Formel oben Seite 38 ersichtlich, sogar der Zusatz von 4 Aeq. Wasser nothwendig ist, um den Gyps in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Es kann daher die Schwefelsäure auf 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat noch 4 Aeq. Wasser enthalten, ohne daß dadurch das Product überschüssige Feuchtigkeit enthält.

Eine derartige Schwefelsäure, welche auf 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat 4 Aeq. Wasser, oder auf 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat 2 Aeq. Wasser, d. h. auf 98 Theile von ersterem 36 Theile von letzterem enthält, ist eine mit 73·14% Gehalt und hat, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, das specifische Gewicht von 57° Beaumé. Trotzdem diese Concentration der Theorie nach die günstigste ist, kann man, unbeschadet der Qualität des zu erzielenden Productes, noch auf einen größeren Wassergehalt heruntergehen, weil bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phosphat eine beträchtliche Wärmeentwickelung stattfindet, so daß ein Theil des Wassers verdampft. Ueberdies geht, je schwächer die Säure ist, die Aufschließung zwar langsamer, aber dafür desto sicherer vor sich, während bei Anwendung von stärkerer Säure die Gypsbildung sehr heftig ist, so daß sich einzelne Theile durch Umhüllung mit diesem der Aufschließung ganz entziehen.

Es braucht wohl nicht erst gesagt zu werden, daß bei der Beantwortung der Frage, welche Säure, d. h. in welcher Concentration man die Schwefelsäure wählen soll, auch die Transportkosten in Rechnung zu ziehen sind; je verdünnter die Säure ist, desto höher sind diese und es kann daher unter Umständen geboten sein, concentrirte Säure zu beziehen und diese dann zu verdünnen. Auch giebt es gewisse Industriezweige, welche eine unreine, für die Superphosphat-Fabrikation aber vollkommen taugliche

Schwefelsäure liefern, so z. B. die Oelraffinerien, die Anilinfabriken, die Nitroglycerin-Fabriken; die Säure aus den letztgenannten Quellen ist salpetersäurehaltig, doch wirkt diese Beimengung eher günstig auf die Darstellung des Superphosphates.

Was nun die Menge der zur Aufschließung erforderlichen Schwefelsäure anbetrifft, so haben wir bereits oben gesehen, daß

310 Theile dreibasisch phosphorsaurer Kalk 196 Theile reines Schwefelsäurehydrat beanspruchen, daher ist erforderlich für

1 Theil phosphorsauren Kalk 0·632 Theile reines Schwefelsäurehydrat.

Auf Phosphorsäure (wasserfreie, Phosphorsäureanhydrid) P_2O_5 berechnet, ergiebt sich

auf 142 Theile Phosphorsäureanhydrid 196 Theile Schwefelsäurehydrat, oder

auf 1 Theil Phosphorsäureanhydrid 1·38 Theile Schwefelsäurehydrat.

Die Berechnung der erforderlichen Menge Schwefelsäure bietet nun keine Schwierigkeiten, wenn

1. der Gehalt eines Phosphates an basisch phosphorsaurem Kalk,

2. der Gehalt der zur Verwendung gelangenden Schwefelsäure an Schwefelsäurehydrat bekannt ist.

Was den ersteren anbetrifft, so finden sich die zur Bestimmung der Phosphorsäure anwendbaren Methoden weiter unten angegeben. Den Gehalt einer Schwefelsäure, die, wie bereits bemerkt, in verschiedenen Concentrationsgraden im Handel vorkommt, ermittelt man am einfachsten mittelst des Aräometers, wozu die nachstehende Tabelle dient. Nur

selten ist es nothwendig, acidimetrische Operationen, wie sie oben bei der Kalibestimmung angegeben sind, vorzunehmen.

Gehalte der verdünnten Schwefelsäure an wasserfreier Säure und an Säurehydrat nach Bineau.

Grade nach Beaumé	Spec. Gewicht	Bei 0 Grad 100 enthalten		Bei 15 Grad 100 enthalten	
		Schwefelsäurehydrat	Schwefelsäure	Schwefelsäurehydrat	Schwefelsäure
5	1·036	5·1	4·2	5·4	4·3
10	1·075	10·3	8·4	10·9	8·9
15	1·116	15·5	12·7	16·3	13·3
20	1·161	21·2	17·3	22·4	18·3
25	1·209	27·2	22·2	28·3	23·1
30	1·262	33·6	27·4	34·8	28·4
33	1·296	37·6	30·7	38·9	31·8
35	1·320	40·4	33·0	41·6	34·0
36	1·332	41·7	34·1	43·0	35·1
37	1·345	43·1	35·2	44·3	36·2
38	1·357	44·5	36·3	45·5	37·2
39	1·370	45·9	37·5	46·9	38·3
40	1·383	47·3	38·6	48·4	39·5
41	1·397	48·7	39·7	49·9	40·7
42	1·410	50·0	40·8	51·2	41·8
43	1·424	51·4	41·9	52·5	42·9
44	1·438	52·8	43·1	54·0	44·1
45	1·453	54·3	44·3	55·4	45·2
46	1·468	55·7	45·5	56·9	46·4
47	1·483	57·1	46·6	58·2	47·5
48	1·498	58·5	47·8	59·6	48·7
49	1·514	60·0	49·0	61·1	50·0
50	1·530	61·4	50·1	62·6	51·1
51	1·546	62·9	51·3	63·9	52·2
52	1·563	64·4	52·6	65·4	53·4
53	1·580	65·9	53·8	66·9	54·6
54	1·597	67·4	55·0	68·4	55·8
55	1·615	68·9	56·2	70·0	57·1

Grade nach Beaumé	Spec. Gewicht	Bei 0 Grad 100 enthalten		Bei 15 Grad 100 enthalten	
		Schwefelsäurehydrat	Schwefelsäure	Schwefelsäurehydrat	Schwefelsäure
56	1·634	70·5	57·5	71·6	58·4
57	1·625	72·1	58·8	73·2	59·7
58	1·671	73·6	60·1	74·7	61·0
59	1·691	75·2	61·4	76·3	62·3
60	1·711	76·9	62·8	78·0	63·6
61	1·732	78·6	64·2	79·8	65·1
62	1·753	80·4	65·7	81·7	66·7
63	1·774	82·4	67·2	83·9	68·5
64	1·796	84·6	69·0	86·3	70·4
65	1·819	87·4	71·3	89·5	73·0
65·5	1·830	89·1	72·2	91·8	74·9
65·8	1·837	90·4	73·8	94·5	77·1
66	1·842	91·3	74·5	100·0	81·63
66·2	1·846	92·5	75·5		
66·4	1·852	95·0	77·5		
66·6	1·857	100·0	81·6		

Als Beispiele für die Berechnung mögen folgende dienen:

Man wolle 100 Kgr. reinen basisch phosphorsauren Kalk mit Kammersäure, d. i. von 50⁰ Beaumé, aufschließen; da 1 Gewichtstheil phosphorsaurer Kalk 0·632 Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat erfordert, so werden für 100 Kgr. Phosphat 62·3 Kgr. Schwefelsäurehydrat benöthigt. 100 Gewichtstheile der Säure von 50⁰ Beaumé enthalten nun nach obiger Tabelle 62·6 Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat, mithin werden von ihr benöthigt:

$$62 : 100 = 63{\cdot}2 : x, \quad x = 100{\cdot}95$$

100·95 Gewichtstheile. Man kann nun auch berechnen, wie viel Prozent lösliche Phosphorsäure in dem auf diese

Weise hergestellten Superphosphat vorhanden sein müssen; die Berechnung ist jedoch nicht ganz genau, weil bei dem Aufschließen eine so starke Erhitzung eintritt, daß ein Theil des Wassers verdampft. Berücksichtigt man jedoch diesen Verlust nicht, so würde sich ergeben:

Das aufgeschlossene Phosphat würde ein Gewicht von 100 Kgr. rohem Phosphat + 100·95 Kgr. Schwefelsäure = 200·95 Kgr. haben. Im dreibasischen phosphorsauren Kalk sind enthalten 45·9% Phosphorsäure, also in den 100 Kgr. 45·9 Kgr. Dieselben würden sich auf ein Gewicht von 200·95 Kgr. Superphosphat vertheilen und dieses daher

$$\frac{45{\cdot}9}{200{\cdot}95} \times 100 = 22{\cdot}8 \text{ Prozent}$$

enthalten.

Oder: Wir wollen 100 Kgr. eines Phosphates von 80% phosphorsauren Kalk mit Schwefelsäure von 57° Beaumé aufschließen. Es würden also 80 Kgr. phosphorsaurer Kalk in Rechnung zu ziehen sein, welche

$$80 \times 0{\cdot}632 = 50{\cdot}56 \text{ Kgr.}$$

Schwefelsäurehydrat erfordern. 57prozentige Schwefelsäure enthält in 100 Gewichtstheilen 73·2 Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat, mithin würden von ihr erforderlich sein:

$$73{\cdot}2 : 100 = 50{\cdot}56 : x, \; x = 69{\cdot}0$$

69 Gewichtstheile. Man würde dann — immer unter der Voraussetzung, daß kein Wasser verdampft — 100 Kgr. Phosphat + 69 Kgr. Schwefelsäure = 169 Kgr. Superphosphat erhalten. Da in den 80% phosphorsauren Kalk 80 × 0·459 = 39·72 Kgr. Phosphorsäure enthalten sind,

so würden diese nach ihrer Aufschließung sich auf 169 Kgr. vertheilen und das Superphosphat daher

$$\frac{39 \cdot 72}{160} \times 100 = 23 \cdot 5\%$$

lösliche Phosphorsäure enthalten.

Wir haben bei der Berechnung dieser Beispiele, überhaupt bei der bisherigen Auseinandersetzung jedoch einen Factor außer Acht gelassen, welcher auf den Säurenverbrauch und in Folge dessen auf die Rentabilität der Fabrikation von großem Einflusse ist, das ist der fast in keinem Phosphat fehlende Gehalt an kohlensaurem Kalk und der in manchen Phosphaten, besonders in dem Leimkalk und der Knochenasche, vorhandene Gehalt an Aetzkalk. Die Schwefelsäure greift nämlich nicht eher den phosphorsauren Kalk an, bevor nicht der leichter zersetzbare kohlensaure Kalk (beziehungsweise Aetzkalk) zerstört und in schwefelsauren Kalk umgewandelt ist. Nun erfordern 1 Molekul kohlensaurer Kalk, bestehend aus 44 Gewichtstheilen Kohlensäure und 56 Gewichtstheilen Kalk, also im Ganzen 100 Gewichtstheile, 98 Gewichtstheile reines Schwefelsäurehydrat, welche 136 Gewichtstheile krystallisirten Gyps bilden, der allerdings unter Umständen für den Boden recht vortheilhaft sein kann, in jedem Falle jedoch viel billiger zu beschaffen ist, als auf diese Weise aus Schwefelsäure. Jedes Prozent kohlensaurer Kalk erfordert also ungefähr ebensoviel Schwefelsäure, ohne dafür ein verwerthbares Product zu liefern, im Gegentheil vermindert es dadurch den relativen Gehalt des Superphosphats an löslicher Phosphorsäure und wirkt dadurch erniedrigend auf den Preis, da die höherprozentigen Superphosphate wegen der verminderten Frachtspesen lieber gekauft und etwas besser bezahlt werden als die niedrigprozentigen.

Die eigentliche Calculation für den Bedarf an Schwefelsäure würde sich daher aus dem Bedarf an dieser für phosphorsauren und kohlensauren Kalk zusammensetzen, wie das folgende Beispiel erläutert. Die Bestimmung des kohlensauren Kalkes siehe weiter unten.

Es wären 100 Kgr. eines Phosphats aufzuschließen, welches

65% phosphorsauren Kalk
10% kohlensauren Kalk

enthält, mit Schwefelsäure von 52° Beaumé.

Die 65 Prozent oder Kilogramm phosphorsaurer Kalk bedürfen $65 \times 0{\cdot}632 = 41{\cdot}08$ Kgr. Schwefelsäurehydrat. 52gradige Schwefelsäure enthält 65·4 Schwefelsäurehydrat, also entsprechen die 41·08 Kgr., welche wir nothwendig haben,

$$65{\cdot}4 : 100 = 41{\cdot}08 : x,\ x = 62.8$$

62·8 Kgr. Schwefelsäure von 52° Beaumé.

Die 10% kohlensaurer Kalk, in diesem Falle also 10 Kgr., bedürfen $10 \times 0{\cdot}98 = 9{\cdot}8$ Kgr. reines Schwefelsäurehydrat, oder von 52 gradiger Säure

$$65{\cdot}4 : 100 = 9{\cdot}8 : x,\ x = 15$$

15 Kgr.

Die ganze nothwendige Quantität Schwefelsäure beträgt also $62{\cdot}8 + 15{\cdot}0 = 77{\cdot}8$ Kgr. Dagegen würde man erhalten 100 Kgr. Phosphat + 77·8 Kgr. Schwefelsäure = 177·8 Kgr. Superphosphat.

Von dieser Summe ist jedoch das Gewicht der aus dem kohlensauren Kalk durch die Schwefelsäure ausgetriebenen Kohlensäure in Abzug zu bringen, welche 44% von dem Gewichte des kohlensauren Kalkes, in diesem Falle also

4·4 Kgr. beträgt. Man würde also 177·8 — 4·4 = 173·4 Kgr. Superphosphat erhalten. In ihm würde die den 65% phosphorsauren Kalk entsprechende Menge Phosphorsäure, also 65 × 0·459 = 29·73 Kgr. als lösliche enthalten sein und das Superphosphat würde daher

$$\frac{29{\cdot}73}{173{\cdot}4} \times 100 = 17{\cdot}1\%$$

lösliche Phosphorsäure enthalten.

Ebenso wie der kohlensaure Kalk verhält sich der reine Kalk, es erfordern 56 Theile Aetzkalk zur Neutralisation 98 Theile Schwefelsäurehydrat (rein).

Eine Ausnahmsstellung nimmt der Mejillones-Guano ein. Während nämlich in den übrigen Phosphaten die Phosphorsäure als dreibasischer Kalk vorhanden ist, erscheint sie in dem genannten Material zum Theil an Magnesia gebunden, und zwar als halbsaures Salz (die bei der obigen Aufzählung erwähnte zweite Verbindung) $MgHPO_4$.

Man begnügt sich in der Regel, wenn man die zur Aufschließung einer Waare nothwendige Menge Schwefelsäure berechnet, damit, die Phosphorsäure zu bestimmen und als dreibasische in Rechnung zu ziehen. Wollte man nun dies auch bei dem Mejillones-Guano thun, der sehr ansehnliche Mengen dieses halbsauren Magnesiaphosphates enthält, so würde man, da dieses nur die Hälfte von der Schwefelsäure erfordert, wie dreibasisches Salz, so bedeutende Mengen Schwefelsäure im Ueberschuß anwenden, daß das Product ein schmieriges werden würde. Man kann nun, auch ohne vorher eine genaue Analyse des aufzuschließenden Phosphats, selbst ohne vorhergegangene Phosphorsäure- und Kohlensäurebestimmung, auf empirische Weise nach einer von Rümpler angegebenen Methode die Menge Schwefelsäure ermitteln, welche zum Aufschließen des Phosphates noth-

wendig ist: Man übergießt nämlich 20 Gr. des fein geriebenen Phosphates in einem Literkolben mit einer zum Aufschließen mehr als hinreichenden, genau abgewogenen Menge einer nicht zu verdünnten Schwefelsäure, deren Gehalt man genau kennt, läßt den Kolben ein bis zwei Stunden im Wasserbade bei etwa 50° C. stehen, läßt dann erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke, schüttelt gut um und filtrirt. Vom Filtrat nimmt man 50 Kbcm. in ein recht helles Becherglas und setzt aus einer Bürette kohlensäurefreie Normal-Kalilauge zu. Die Lösung wird sich durch Ausscheidung von basischem Phosphate trüben, die Trübung aber verschwindet anfangs beim Umschütteln sogleich wieder. Bleibt dieselbe, so ist die Bestimmung beendet. Nach einiger Uebung erkennt man diesen Punkt sehr scharf.

Nehmen wir an, die verbrauchte Menge Schwefelsäure hätte 20 Gr. betragen, ihr Gehalt sei 45% wasserfreie Schwefelsäure, die verbrauchte Kalilösung sei 13·2 Kbcm., so entsprechen die 50 Kbcm. der ursprünglichen Lösung 1 Gr. des zu untersuchenden Phosphates und ebenso 1 Gr. der 45procentigen Säure, also 0·045 Gr. freie Schwefelsäure.

Dadurch, daß wir bis zur Trübung Kalilauge zugesetzt haben, haben wir jede Spur freier Säure neutralisirt. Die saure Reaction der Lösung rührt jetzt nur noch von aufgelöstem sauren Phosphate her. Die der verbrauchten Menge Kali entsprechende Schwefelsäure ist also überschüssig zugesetzt gewesen, und zwar, da 1 Kbcm. Kalilösung 0·04 Gr. Schwefelsäure entspricht, $13{\cdot}2 \times 0{\cdot}04 = 0{\cdot}528$ Gr. Schwefelsäure; zieht man diese Zahl ab von der im Ganzen verwendeten Menge von $20 \times 0{\cdot}045$ Gr. $= 0{\cdot}9$, so bleiben 0·3972 Gr. Schwefelsäure als zum Aufschließen von 1 Gr. Phos-

phat verbraucht, also 39·72% oder 77·73% 50grädiger Säure. Wenn man in dieser Methode Uebung erlangt hat, giebt sie für den technischen Betrieb genügend sichere Resultate, nur darf man nie so stark erhitzen, daß außer Kohlensäure noch andere Säuren (Salzsäure, Fluorwasserstoff u. s. f.) entweichen, da man sonst leicht zu hohe Zahlen erhält.

Hat man jedoch eine vollständige Analyse, so erleichtert die folgende Tabelle die Berechnung der nothwendigen Menge Schwefelsäure außerordentlich.

Zum Aufschließen gebrauchte Menge wasserfreier Schwefelsäure von

Theilen	Phosphorsäure	Phosphorsaurer Kalk	Halbsaure phosphors. Magnesia	Kohlensaurer Kalk	Aetzkalk
1	1·127	0·516	0·33	0·8	1·43
2	2 253	1·032	0·66	1·6	2·80
3	3·380	1·548	1·00	2·4	4·29
4	4·507	2·064	1·33	3·2	5 72
5	5·630	2·580	1·66	4·0	7·15
6	6·760	3·046	2·00	4·8	8·58
7	7·887	3·612	2·33	5·6	10·01
8	9·014	4·128	2·66	6·4	11·44
9	10·140	4·644	3·00	7·2	12·87

Soll z. B. 68·2prozentiger phosphorsaurer Kalk zu Superphosphat verarbeitet werden, so wird dazu nach der vorangegangenen Tabelle gebraucht:

$$
\begin{aligned}
60 &= 3·096 \times 10 = 30·96 \\
8 &= \quad 4·128 \\
0·2 &= 1·032 : 10 = \quad 0·103 \\
\hline
68·2 &= \quad 35·191\%
\end{aligned}
$$

wasserfreie Schwefelsäure, welche auf Säuren von bestimmtem specifischen Gewichte umzurechnen nach der Vineau'schen Tabelle sehr leicht ist.

Was nun die Ausführung dieser Operationen anbetrifft, so kann dieselbe auf sehr einfache Weise geschehen. Man kann die Mischung in einem hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Kasten vornehmen, der zweckmäßig in die Erde versenkt ist, oder in einem mit scharfgebrannten Steinen ausgemauerten Bassin von circa 60 Ctm. Tiefe und 3 Mtr. Durchmesser, welche Dimensionen einem Fassungsvermögen von circa 30 Ctr. Rohphosphat entsprechen. Man bringt zuerst die nothwendige Menge Schwefelsäure in die Grube und vertheilt dann das am Rande aufgefahrene Phosphat gleichmäßig über die ganze Fläche. Es tritt eine sehr heftige Reaction ein, wodurch sich die Masse erwärmt und ein Theil des Wassers verdampft, auch die Kohlensäure entweicht mit Brausen. Die Mischung wird gut durchgerührt, die anfangs flüssige Masse nimmt schnell an Consistenz zu und kann nach kurzer Zeit aus dem Mischbehälter herausgestochen und auf Haufen geworfen werden. So bleibt sie ruhig liegen, bis sie vollständig erkaltet ist, wobei sie zugleich, wenn richtig gearbeitet wurde, ganz trocken wird. Das feine Pulver wird ausgesiebt und die auf dem Siebe zurückbleibenden größeren Stücke durch Stampfen zerschlagen und ebenfalls gesiebt. Die Operation des Mischens läßt sich mit der Hand sehr gut verrichten, für die Herstellung sehr großer Mengen ist jedoch die Anwendung von Maschinen zu empfehlen. Fig. 14 zeigt eine continuirlich arbeitende Aufschließmaschine von Pallenberg. Derselben müssen Mehl und Säure in dem gewählten Verhältniß ununterbrochen zugeführt werden. Das Mehl wird der Maschine entweder durch ein Becherwerk oder eine Transportschnecke, deren Geschwindigkeit regulirt werden kann, zugeführt, während der Säurezufluß mittelst eines Hahnes regulirt wird. Bei Phosphaten, welche mit verdünnter Säure auf=

geschlossen werden, leistet die continuirlich arbeitende Maschine vorzügliche Dienste, namentlich zum Aufschließen von

Fig. 14.

pulverisirter Knochenkohle. Die sich entwickelnden Dämpfe werden durch einen angebrachten Stutzen entweder direct

Fig. 15.

in den Schornstein geleitet oder durch einen Exhaustor abgesaugt. In Fig. 15 ist eine periodisch arbeitende Maschine abgebildet. Diese empfiehlt sich mehr, wenn verschiedenartige Materialien aufgeschlossen werden sollen, arbeitet

genauer und ist auch die gebräuchlichere. Die Materialien werden in genau abgewogenen Mengen zugeführt. In dem Deckel der Maschine befinden sich zwei Oeffnungen, wovon die eine zum Einfüllen des Mehles und der Säure, die andere zum Abziehen der sich entwickelnden Gase dient. Die Zuführung der Säure geschieht dadurch, daß ein Säurebassin höher als die Mischmaschine aufgestellt wird, so daß die Säure durch ein Bleirohr in die Maschine fließt.

Für die Pulverisirung des Superphosphates ist die Anwendung von Maschinen in jedem Falle zu empfehlen, wozu sich besser als jede andere der sogenannte Desintegrator, von Thomas Carr in Montpellier erfunden, eignet, da sich das Superphosphat in feuchtem Zustande befindet und z. B. Walzen verschmieren würde. Dieser Apparat (Fig. 16) besteht aus zwei bis vier durch starke eiserne Stäbe gebildeten, kreisrunden, concentrischen Körben, sogenannten Käfigen, welche auf einer Welle sitzen und sich um diese mit großer Geschwindigkeit bewegen, und zwar jeder Korb in entgegengesetzter Richtung wie der nächste, was dadurch bewirkt wird, daß auf der Welle zwei Stirnscheiben vorhanden sind, von denen die eine mit geradem, die andere mit gekreuztem Riemen betrieben wird. An der Seite sind die Käfige mit eisernen Scheiben verschlossen; durch einen Rumpf D wird das zu zerkleinernde Material in die innerste Trommel gefüllt. Durch die Centrifugalkraft wird es hier gegen die eisernen Stäbe mit Gewalt geschleudert, dadurch zerkleinert und gelangt durch die von den Stäben gebildeten Zwischenräume hindurch in den zweiten Käfig, in welchem derselbe Vorgang sich wiederholt. Die Stäbe des innersten Korbes sind am weitesten, die des äußersten am engsten gestellt, so daß aus dem letzten Käfig das Material fein gepulvert herausgeschleudert wird; der

ganze Apparat ist mit einer Haube versehen. Selbstverständlich wäre es Zeit- und Kraftverlust, wenn man die ganze Menge des Superphosphats durch den Desintegrator gehen lassen würde; man läßt vielmehr vorher durch Schüttelsiebe das Feine vom Groben trennen und nur die groben Stücke durch den Desintegrator gehen.

Trotzdem der chemische Proceß bei der Aufschließung

Fig. 16.

sämmtlicher Rohphosphate derselbe ist, erfordert doch jede Gattung eine andere Behandlung.

Am besten verarbeiten sich die Knochenpräparate, nicht nur wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit, sondern auch wegen ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die große Porosität und die vollständige Abwesenheit von Eisensalzen gestatten eine Anwendung hochgradiger, 60gradiger Schwefelsäure, ohne selbst durch die starke Erhitzung des Superphosphates ein Zurückgehen der Phosphorsäure befürchten zu müssen; dadurch ist man auch in der Lage — vorausgesetzt, daß das Rohmaterial gut war — hochprozentige Waare zu erzeugen.

Den Knochenpräparaten stehen die Guanophosphate, von denen hauptsächlich Baker- und Mejillones-Guano in Betracht kommen, sehr nahe; auch sie müssen fein gepulvert und trocken sein. Nur bei der letzteren Gattung macht die Herstellung eines trockenen Productes Schwierigkeiten; möglicher Weise ist daran der hohe Gehalt an saurem Magnesiaphosphat die Ursache, den man schon in der Berechnung der nothwendigen Schwefelsäuremenge, wie oben erwähnt, nicht außer Acht lassen darf. Zur Erzielung eines trockenen Productes wird von den Importeuren des Mejillones-Guanos das folgende, von Dr. Pieper herrührende Verfahren empfohlen:

»Das erste Erforderniß, wenn die Aufschließung glücken soll, ist, daß der Rohguano fein gemahlen ist. Ich halte es für nothwendig, daß der ganze Guano durch ein Sieb gehen muß, dessen Löcher eine Weite von 1 Millim. haben. Wer eine so feine Waare sich nicht verschaffen kann, stehe lieber vom Aufschließen ab, als daß er durch schlechte Versuche eine gute Waare in Mißcredit bringt.

Zum Aufschließen habe ich ausschließlich die gewöhnliche, 50gradige Schwefelsäure, die sogenannte Kammersäure angewendet. Ich habe bei der Fabrikation im Großen gefunden, daß es vortheilhaft ist, 1—2 Pfund Säure mehr zu nehmen, als der Berechnung aus der chemischen Zusammensetzung entspricht. Bei dem gleichmäßigen Gehalt der Rohwaare schwankt die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure innerhalb enger Grenzen, zwischen 80 bis bis 85 Pfund Säure auf 100 Pfund Guano. Uebrigens kann ich constatiren, daß der Guano für 1 Pfund Säure mehr oder weniger durchaus nicht empfindlich ist.

Die ganze abgewogene Schwefelsäure wird in die Grube gegossen und die Hälfte des Guanos aus Säcken

oder Körben zugeschüttet. Die Masse, welche flüssig und siedend heiß ist, wird tüchtig durchgerührt und innig gemischt. In kürzester Zeit ist die Mischung vollendet. Darauf wird die zweite Hälfte unter ununterbrochenem Durchrühren, durch Ueberstreuen mit der Schaufel bis auf etwa ein Zehntel von dem ganzen Quantum eingetragen. Es wird zweckmäßig sein, in dieser Periode das Eintragen zwei- bis dreimal auf kurze Zeit zu unterbrechen, damit die Arbeiter Zeit haben, das Eingetragene, so lange noch die Masse halbflüssig ist, durchzurühren. Erst wenn drei Viertel des ganzen Guanos eingetragen sind, beginnt die Masse zähe zu werden und das Umarbeiten wird schwierig. Man vermeide in dieser Periode ein unnützes Drücken und Kneten der Masse, da das Mischen dadurch nicht gründlicher, die Schwierigkeit des Umarbeitens aber durch die wachsende Zähigkeit vergrößert wird. Bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten mit nicht zu schweren, durchlässigen, harkenähnlichen Geräthen erhält man, nachdem Alles bis auf ein Zehntel gemischt ist, eine lockere heiße Masse. Diese wird möglichst geebnet, mit dem zurückgelassenen ein Zehntel Guano überstreut und der Haufen dann fünf bis zehn Minuten sich selbst überlassen. Während der Ruhezeit findet in dem aufgeschlossenen Guano eine energische Thätigkeit statt, die Temperatur steigt bis über 80 Grad Cels., sowohl in Folge der fortschreitenden chemischen Zersetzung, als auch der schnell vor sich gehenden Gypsbildung. Durch die dünne Guanodecke brechen an vielen Stellen Salzsäure- und Wasserdämpfe hervor. Darauf wird der dampfende Haufen so lange umgeschaufelt, als noch roher, von der Säure nicht angegriffener Guano wahrnehmbar ist. Bei dem geringen Quantum Guano, welcher übergestreut ist, genügt erfahrungsmäßig ein zweimaliges oder höchstens

dreimaliges Umschaufeln. Das Superphosphat ist in diesem Stadium pulverig und fast knollenfrei.

Ueber die weitere Behandlung des Superphosphates lassen sich allgemein zutreffende Vorschriften nicht mehr geben, da die besonderen Verhältnisse und Einrichtungen jeder Fabrik in Betracht gezogen werden müssen.

Es ist durchaus empfehlenswerth, das noch warme Superphosphat, wenn es aus der Grube kommt, gleich durch ein nicht zu feines Sieb werfen zu lassen und die großen Knollen mit einem Besen oder dem Rücken einer Schaufel zu zerdrücken. Es hat dieses vor dem Absieben des abgekühlten Superphosphates den wesentlichen Vortheil, daß nicht nur das Zerkleinern leichter vor sich geht und das Fabrikat gleichmäßiger gemischt wird, sondern auch, daß bei dem Absieben der heißen Masse und durch die poröse Lagerung ein vermehrter Wasserverlust stattfindet. Auf alle Fälle genügt ein einmaliges Absieben und das ganze Quantum geht leicht ohne Rückstand durch das Sieb.«

Die meisten Schwierigkeiten bieten für die Bereitung von Superphosphat die mineralischen Phosphate dar. Unterscheiden sie sich schon durch ihre selbst im feinstgemahlenen Zustande noch leicht wahrnehmbare, dichte krystallinische Beschaffenheit sehr unvortheilhaft von den Phosphaten organischen Ursprunges, so ist ein noch größerer Uebelstand in dem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt — wenigstens des größten Theiles derselben — vorhanden. Wir haben oben bereits die Gründe auseinandergesetzt, weshalb dieser Gehalt ein Unlöslichwerden eines Theiles der bereits aufgeschlossenen Phosphorsäure bewirkt. Da Wärme das »Zurückgehen« beschleunigt, so thut man gut, erstens nicht zu concentrirte Säure zu benützen, bei deren

Anwendung die Temperaturerhöhung eine größere ist, als bei der von verdünnter, zweitens durch schnelle Abkühlung, indem man die Mischung so schnell als möglich aus der Grube herausnimmt und über eine weite Fläche ausbreitet, dies zu hindern. Wollte man durch einen Ueberschuß von Säure in dieser Beziehung nachhelfen, so würde sich ein schmierendes Product ergeben. Deshalb läßt sich das Zurückgehen der Phosphorsäure nur verzögern und es ist dieser Umstand der Ausbreitung der Lahnphosphorite außerordentlich hinderlich gewesen und noch hinderlich; denn die Ansichten darüber, ob die zurückgegangene Phosphorsäure einen höheren Werth besitzt als die unaufgeschlossene, sind getheilt und die Behauptung, es wäre dies der Fall, unterliegt zum mindesten gegründeten Zweifeln.

Von Rümpler wird eine Methode angegeben, welche das Zurückgehen der Phosphorsäure verhindern soll; er behauptet, daß ein nach dieser hergestelltes Superphosphat sich durch 1½ Jahre vollständig unverändert erhalten habe; von anderer Seite wird allerdings derselben ein Vorzug abgestritten. Der Gang dabei ist folgender:

Man bestimmt zunächst, wie viel Säure 20 Centner des aufzuschließenden Lahnphosphorites zu ihrer vollständigen Aufschließung gebrauchen, entweder nach der oben S. 149 angegebenen Methode, wobei man jedoch nicht in 1 Liter, sondern nur in 250—500 Kbcm. Wasser löst, oder indem man eine vollständige Analyse der in kochender Salzsäure löslichen Theile des Phosphats ausführt und aus den gefundenen Basen und Säuren, außer Salzsäure, die nöthige Schwefelsäure berechnet.*) Jeder intelligente

*) Man kann auch die Säuremenge durch einen Probeversuch in der Fabrik mit 2 Ctr. annähernd bestimmen. Für 60prozentigen

Chemiker wird diese Rechnung mit Leichtigkeit ausführen. Es seien in unserem Falle 21 Ctr. Kammersäure nöthig.

Ebenso bestimme man die zum Aufschließen von 10 Ctr. einer gegebenen Knochenkohle nöthige Säuremenge; es seien dies 8·50 Ctr.

Nun erhitze man in einer Blei- oder gußeisernen Pfanne die ganze Quantität (29·5 Ctr.) der Säure bis nahe zum Kochen, lasse dieselbe noch heiß in eine Mischgrube und rühre die 20 Ctr. feines Phosphoritmehl sorgfältig ein.

Es ist sehr vortheilhaft, quer über die Grube ein Sieb zu stellen und den Phosphorit da hindurch zu werfen, weil dann die Mischung außerordentlich gleichmäßig wird.

Beim Einrühren des Phosphorits steigt die ganze Masse sehr stark und entwickelt große Mengen von Kohlensäure, Flußsäure und oft auch Chlor, herrührend aus dem Braunsteingehalt des Minerals, weswegen die ganze Operation im Freien vorgenommen werden muß. Sobald die heftigste Reaction vorüber ist, rührt man die Knochenkohle ein. Die Masse, die bisher einen sehr dünnen Brei bildete, wird jetzt rasch steif und krümelig und kann zum Trocknen auf Haufen geworfen werden. Es hat sich stets, auch bei gewöhnlichem Superphosphat, als praktisch erwiesen, das noch nasse Fabrikat gegen eine feste Wand zu werfen, so daß es locker auf den Haufen fällt. Man erhält dann sehr wenig nasse Klumpen. Auch ist es nicht zu verwerfen, der Schwefelsäure eine geringe Menge Chilisalpeter, oder, wo man es haben kann, salpetersäurehaltige Rückstandsäure zuzusetzen.

Es ist selbstverständlich, daß man das Verhältniß zwischen Phosphorit und Knochenkohle beliebig variiren

Phosphorit schwankt dieselbe meist zwischen 110 und 125 Pfd. per Ctr. desselben an Kammersäure.

kann. Auch kann man an Stelle der letzteren irgend ein anderes, leicht aufschließbares und trockenes Superphosphat gebendes Kalkphosphat, z. B. Knochenasche, und an Stelle der Kammersäure die entsprechende Menge einer starken Säure verwenden; eine etwas höherprozentige Säure, etwa von 55—57° Bé., trägt sogar bedeutend zum raschen Trocknen des Superphosphates bei.

Die Theorie dieser Methode ist folgende: Durch die überschüssige, heiße Säure wird nicht nur alles Kalkphosphat zersetzt, sondern auch die ganze Menge des in Säuren löslichen Eisenoxydes aufgelöst.

Würde man nur eine solche Menge der heißen Säure anwenden, als gerade zum vollständigen Aufschließen des Phosphorits nöthig wäre, also im obigen Beispiele 21 Ctr., und auf den Zusatz von Knochenkohle verzichten, so würde man allerdings ebenfalls sämmtliches Eisenoxyd auflösen, es würde sich aber durch den Einfluß der Hitze alsbald freie Phosphorsäure und basisches Eisenphosphat bilden, ein großer Theil der Phosphorsäure würde für das Superphosphat verloren sein.

Die überschüssigen 8·50 Ctr. Säure halten aber das Eisenoxyd selbst in der Hitze in Lösung und werden dann nachträglich durch Knochenkohle wieder abgestumpft, wobei sich die Hitze nicht bis zur Zersetzung des sauren Eisenphosphates steigert.

Das fertige Product hat, wie die meisten guten Superphosphate, einen etwas feuchten Griff, ist aber sehr locker und streufähig. Es läßt sich an der Luft staubtrocken machen; künstliche Erwärmung ist natürlich zu vermeiden.

Die großen Schwierigkeiten, welche die Lahnphosphorite der Bereitung von Superphosphaten in den Weg stellen, haben zur Herstellung der sogenannten Doppel-

Superphosphate geführt, welche von Müller, Packard & Co. in Wetzlar und H. & C. Albert in Bieberich fabricirt werden.

Das Verfahren in der ersteren Fabrik ist folgendes:

Der auf horizontalen Mahlgängen zu feinstem Mehl zerkleinerte Phosphorit wird in hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottichen mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen. Die aus den Bleikammern kommende Säure von 50—52° Bé. wird mit Wasser, oder bei regelmäßigem Betriebe mit schwachphosphorsaurem Waschwasser bis auf etwa 12° Bé. in diesen Rührbottichen verdünnt und dann langsam durch ein Becherwerk die für eine bestimmte Menge Schwefelsäure nach der praktischen Erfahrung nöthige Menge Phosphoritmehl unter stetem Rühren eingetragen. Die in den Lahnphosphoriten mit dem phosphorsauren Kalk häufig zusammen vorkommenden phosphorsauren Eisen- und Thonerdeverbindungen lösen sich bei dieser Verdünnung der Schwefelsäure nur sehr wenig; besonders ist diese natürliche phosphorsaure Thonerde fast unlöslich. Deshalb eignen sich zur Verarbeitung nach diesem Verfahren ganz besonders die möglichst eisen- und thonerdefreien Phosphorite; beim Vorwalten von phosphorsauren Eisen- und Thonerdeverbindungen würden die Verluste an Phosphorsäure zu bedeutend sein. Die Trennung der in Lösung übergegangenen Phosphorsäure von Gyps und unlöslichen Bestandtheilen geschieht in Filterpressen. Die in denselben zurückbleibenden Kuchen werden unter Druck mit Wasser ausgelaugt, die abfließenden Waschwasser von über 8° Bé. mit der ersten Lauge zusammen abgedampft, die ärmeren Waschflüssigkeiten, wie bemerkt, zur Verdünnung der Kammersäure benützt. Die aus den Pressen gewonnene Phosphorsäure von etwa 11—12° Bé. wird nun in großen Oefen bis auf

etwa 55° Bé. entsprechend 41—42% wasserfreie Phosphorsäure eingedampft, welcher Gehalt sich als der geeignetste erwiesen hat. Die Abdampfung so großer Flüssigkeitsmengen wird in drei großen gemauerten Abdampfpfannen von 31, 32 und 40 □Mtr. Oberfläche, welche durch Gas geheizt werden, bewirkt. Letzteres wird in großen Siemens'schen Generatoren erzeugt und mit stark erhitzter Luft unmittelbar vor dem Eintritt in die Abdampföfen verbrannt. Diese sind mit Gewölben überspannt. Die zwischen diesen und der Flüssigkeitsoberfläche hinstreichende Flamme bewirkt die Verdampfung. Nach genügender Concentration wird durch seitlich an den Oefen angebrachte Ventile die Phosphorsäurelösung in Kühlbottiche abgelassen und nach hinreichender Abkühlung zum Aufschließen von Phosphaten verwendet in der Art, daß bei einem gewissen Ueberschuß von freier Phosphorsäure zwei Aequivalente des als dreibasisches Phosphat vorhandenen Kalkes, sowie aller kohlensaure Kalk durch Phosphorsäure zu saurem Phosphat umgesetzt werden. Es lag nun nichts näher, als das billigste und selbstgewonnene Phosphat, den Lahnphosphorit, zum Aufschließen zu verwenden, allein alle nach dieser Richtung hin angestellten Versuche sind gescheitert. Das Schlußresultat derselben war daß beim Vermischen von Lahnphosphorit und Phosphorsäure, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei erhöhter Temperatur, nicht nur keine Phosphorsäure des Phosphorits löslich gemacht, sondern auch noch ein Theil der in der Lauge vorhanden gewesenen löslichen Phosphorsäure verloren wurde; man mußte sich anderen, leichter zersetzbaren und weniger Eisen- und Thonerdeverbindungen enthaltenden Rohphosphaten zuwenden.

Es sind dann auch im Laufe der letzten Jahre alle möglichen Phosphate, als Baker-, Mejillones-, Curaçao-

Phosphor, Knochenkohle und Präcipitat der Leimfabriken, verarbeitet worden. Das Aufschließen selber wird in gemauerten Gruben von Hand ausgeführt oder kann durch Maschinenmischung bewirkt werden, wie das Aufschließen des gewöhnlichen Superphosphates, indem bestimmte Mengen des Rohphosphates mit bestimmten Mengen der gewonnenen Phosphorsäurelösung vermischt werden. Der Grubeninhalt erstarrt nach einigen Stunden und wird zunächst auf große Haufen gefahren, um nach fortschreitender Erhärtung weiter verarbeitet zu werden. Diese weitere Verarbeitung, d. h. das vollständige Trocknen und Pulvern, ist allerdings bei dieser Darstellungsweise etwas umständlicher, als bei den mit Schwefelsäure dargestellten Superphosphaten. Bei letzteren wirkt bekanntlich der sich bildende Gyps durch Aufnahme des Krystallwassers außerordentlich schnell trocknend; bei diesem Superphosphat fehlt der Gyps, während das gebildete saure Phosphat sich nicht in gleicher Weise verhält wie dieser. Obwohl der Grubeninhalt eine lockere, poröse Masse darstellt, kann das Trocknen ohne die chemische Bindung von Wasser in den großen Haufen nur sehr langsam vor sich gehen, da die Verdunstungsoberfläche doch nur verhältnißmäßig klein ist. Zur Beschleunigung der Arbeit muß also künstliche Wärme angewendet werden, welche aber auch wieder nicht zu stark sein darf, um nicht die Bildung von superphosphorsauren Salzen hervorzurufen, die bei der jetzt herrschenden Bestimmungsweise der Phosphorsäure für die Fabrik Verlust wäre. Das Trocknen geschieht daher bei möglichst niederer Temperatur, theils unter Ausnützung der Ausstrahlungswärme der Kiesöfen in der Schwefelsäurefabrik, theils unter Einwirkung erhitzter Luft in besonders für diesen Zweck erbauten Trockenkammern und Trockenöfen. Endlich wird das so getrocknete

Material durch Desintegratoren gepulvert, fein gesiebt und in Säcken oder Fässern — letztere ausschließlich für die Sendungen nach den überseeischen Colonien — verpackt zum Versandt gebracht.

H. & C. Albert bewirken die vollständige Aufschließung der Phosphatmehle für die Herstellung von Doppelsuperphosphaten dadurch, daß sie die Masse eine Stunde nach dem Mischen mit Schwefelsäure durch einen Naßmahlgang laufen lassen.

Bestimmung der Phosphorsäure.

1. Auf gewichtsanalytischem Wege.

Man benützt hierzu die Verbindung, welche die Phosphorsäure mit der Magnesia bildet. Fügt man zur Lösung eines phosphorsauren Salzes eine ammoniakalische salmiakhaltige Lösung eines Magnesiasalzes, so entsteht ein im ammoniakhaltigen Wasser fast unlöslicher Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia $PO_4 . NH_4Mg + 6H_2O$; beim Glühen geht dieser Niederschlag in pyrophosphorsaure Magnesia ($Mg_2 P_2 O_7$) über, welche 36·036% Magnesia und 63·063% Phosphorsäure enthält.

Zur Ausführung dieser Analyse stellt man sich eine Magnesia-Mischung her, indem man 110 Gr. krystallisirtes Chlormagnesium, 140 Gr. Salmiak, 700 Gr. Ammoniakflüssigkeit von 0·96 spec. Gewicht (= 730 Kbcm.) durch Lösen in Wasser auf 2 Liter Flüssigkeit bringt. Man läßt

dieselbe einige Tage klären und filtrirt sie. Mit dieser Mischung fällt man die zuerst ammoniakalisch gemachte Phosphorsäurelösung bei gewöhnlicher oder dieselbe nur wenig übersteigender Temperatur, indem man zur Fällung nur so viel Magnesia-Mischung anwendet, daß auf 1 Gr. Phosphorsäure nicht mehr als 10 Kbcm. kommen. Beim Umrühren vermeide man, die Wände des Glases mit dem Glasstabe zu berühren; es setzen sich an diesen Stellen Krystalle des Niederschlages ab, welche nur schwer wieder zu entfernen sind. Nach dreistündigem Stehen — längere Zeit ist nicht nothwendig — filtrirt man. Zum Nachspülen und Auswaschen des Niederschlages benützt man einen 25%igen Salmiakgeist, welchen man durch Verdünnen von 1 Volumen solchen von 0·96 spec. Gewicht mit 3 Vol. Wasser oder von 1 Vol. von 0·925 spec. Gewicht mit 7 Vol. Wasser erhält. Man wäscht so lange aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht mehr getrübt werden. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter entfernt, das Filter in einem Tiegel oder durch Umwinden mit Platindraht verascht und sammt dem Niederschlage unter allmälig gesteigerter Hitze bis zur Rothgluth erhitzt; dabei findet ein lebhaftes Erglühen und Verglimmen desselben statt. Man läßt dann unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten und wägt.

Die Phosphorsäure direct auf diese Weise zu bestimmen, ist jedoch nur in solchen Lösungen möglich, welche mit Ammoniak keinen Niederschlag geben. Nun ist sie aber in sämmtlichen Düngern, wie wir gesehen haben, an Kalk gebunden; bringt man sie durch Salz- oder Salpetersäure in Lösung, so entsteht beim Hinzufügen von Ammoniak ein Niederschlag von basisch phosphorsaurem Kalk; ist ferner,

wie in den Phosphoriten, auch Eisen oder Thonerde vorhanden, so bildet sich auch ein eisen- oder thonerdehaltiger Niederschlag.

Man ist daher genöthigt, entweder den Kalk und das Eisen, eventuell auch die Thonerde vorher zu entfernen, oder zum Niederschlagen der Phosphorsäure ein Reagens anzuwenden, welches auch in saurer Lösung mit der Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung einzugehen vermag; für diesen letzteren Zweck benützt man die Molybdänsäure, deren Anwendung auch dann möglich ist, wenn die Lösung viel Eisen, Thonerde, Kalk, schwefelsaure Salze, freie Salpetersäure und Schwefelsäure enthält, jedoch nicht, wenn viel freie Salzsäure, Salmiak, oxalsaures und citronensaures Ammoniak vorhanden ist. Man wendet die Molybdänsäure als molybdänsaures Ammoniak an, und zwar so, daß man käufliches molybdänsaures Ammoniak zu 150 Gr. in 1 Liter Wasser löst, diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1·20 spec. Gewicht gießt (nicht umgekehrt) und einige Tage an einem mäßig warmen Orte stehen läßt, um etwa vorhandene geringe Mengen Phosphorsäure auszuscheiden. Nach dem Filtriren darf diese Lösung beim gelinden Erwärmen keine Ausscheidung geben. Außerdem bedarf man zum Auswaschen der Molybdänsäure-Niederschläge einer Waschflüssigkeit, welche man zur Verdünnung von 1 Vol. der eben erwähnten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit 3 Vol. Wasser bereitet. Zur Ausführung der Analyse stellt man sich am besten eine Lösung des zu untersuchenden Phosphates in Salpetersäure her, und zwar in der Art, daß in 25—50 Kbcm. Flüssigkeit — so viel verwendet man zur Analyse — nicht mehr als 0·1, höchstens 0·2 Gr. Phosphorsäure enthalten sind. Zu dieser Lösung setzt man so viel von der molybdänsauren Ammoniak-Flüssigkeit, daß

auf 0·1 Gr. Phosphorsäure 100 Kbcm. davon kommen, läßt einige Stunden an einem mäßig warmen Orte stehen, wobei sich der gelbe phosphorsäurehaltige Niederschlag absetzt, und überzeugt sich dadurch, daß eine herauspipettirte Probe der klaren Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Molybdänsäurelösung in einem Probirgläschen erwärmt, klar bleibt, davon, daß man die genügende Menge zugesetzt hat. Man filtrirt alsdann zuerst die Flüssigkeit, dann den Niederschlag, den man mit Hilfe einer Federfahne und Molybdänsäure-Waschflüssigkeit vollständig auf das Filter bringt, und wäscht ihn dann damit so lange aus, bis das ablaufende Waschwasser, mit Ammoniak versetzt, keine Trübung mehr giebt.

Man durchstößt das Filter und spült den Niederschlag mit Hilfe von 2·5%igem Ammoniak, in welchem er sich auflöst, in ein Becherglas, wäscht auch das Filter gut damit aus und bringt damit das Volumen der ganzen Flüssigkeit auf ungefähr 150 Kbcm. In dieser fällt man nun, wie oben angegeben, die Phosphorsäure mit Magnesia-Mischung, so daß auf 0·1 Gr. Phosphorsäure 10 Kbcm. derselben kommen. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei der vorigen Art der Bestimmung angegeben.

Der andere Weg der Bestimmung der Phosphorsäure, ohne molybdänsaures Ammoniak, ist der folgende, jedoch läßt sich auch bei diesem ein mindestens zweimaliges Filtriren nicht umgehen, und ist er auch nur dann anwendbar, wenn nicht größere Mengen schwefelsaurer Salze — wie dies bei den Superphosphaten der Fall ist — vorhanden sind. Dabei verfährt man folgendermaßen: Zu der sauren Lösung des Phosphates setzt man so lange Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht, dann Essigsäure, bis er sich wieder löst. War Eisen vorhanden, so bleibt eine Trübung von

phosphorsaurem Eisen, welche nach einigem Stehen abfiltrirt und mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Getrocknet und geglüht, ergiebt er durch Multiplication mit 0·47 die Menge der in ihm enthaltenen Phosphorsäure. Zu der — falls also ein nicht wieder auflöslicher Niederschlag entstanden war — filtrirten essigsäurehaltigen Flüssigkeit fügt man eine Lösung von 1 Theil oxalsaurem Ammoniak in 25 Theilen Wasser so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, erhitzt, läßt absitzen und filtrirt. Der Niederschlag, welcher aus oxalsaurem Kalk besteht, wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen, so lange, als das ablaufende Wasser noch sauer reagirt, getrocknet, das Filter verascht und sammt dem Niederschlag geglüht. Dabei verwandelt sich dieser unter vorübergehender Graufärbung in kohlensauren Kalk; man darf jedoch nicht zu stark glühen, weil sonst auch die Kohlensäure ausgetrieben wird, oder man muß dieses vollständig und sicher bewerkstelligen, indem man über eine Gebläselampe längere Zeit glüht. Das Gewicht des Niederschlages im ersteren Falle (nämlich des kohlensauren Kalkes) ergiebt mit 0·56 multiplicirt die Menge des in ihm enthaltenen reinen Kalkes, während man im letzteren Falle diese sofort durch die Wägung erfährt. Zu der von dem oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit fügt man nach dem Erkalten so viel Ammoniak, daß sie ungefähr 2·5% davon enthält, dann die entsprechende Menge Magnesia-Mischung und verfährt dann weiter wie bekannt.

Wie man sieht, erfährt man auf diese Weise auch gleichzeitig die Menge des Kalkes.

2. Auf maßanalytischem Wege.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure beruht darauf, daß sie aus einer, keine andere freie Säure

als Essigsäure enthaltenden Lösung mittelst essigsauren Uranoxydes vollständig als phosphorsaures Uranoxyd, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen als phosphorsaures Uranoxyd-Ammoniak gefällt wird und daß ein Ueberschuß von essigsaurem Uranoxyd sich mit großer Schärfe durch gelbes Blutlaugensalz erkennen läßt, welches damit einen rothbraunen Niederschlag von Uranferrocyanid giebt. Zur Ausführung dieser Analyse bedarf man folgender Flüssigkeiten:

Zunächst einer Lösung von essigsaurem Natron, um die fast bei allen Phosphorsäurebestimmungen vorhandene Mineralsäure an Natron zu binden und dafür Essigsäure frei zu machen. Man bereitet dieselbe durch Auflösen von 100 Gr. krystallisirten essigsauren Natrons unter Zusatz von 40 Kbcm. Essigsäure (von 33% Essigsäurehydrat oder 1·045 spec. Gewicht) in Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu 1 Liter Flüssigkeit.

Dann einer Lösung von Phosphorsäure oder eines phosphorsauren Salzes von bekanntem Gehalt; man kann dazu entweder die reine Phosphorsäure oder phosphorsaures Natron oder phosphorsauren Kalk benützen. Eine Lösung von ersterer bereitet man durch Auflösen von reiner, käuflicher syrupartiger Phosphorsäure in Wasser und Bestimmung des Gehaltes der Lösung mittelst Magnesia-Gemisches auf gewichtsanalytischem, oben Seite 165 angegebenem Wege. Wie bei allen Titrestellungen, hat man mehrere Analysen zu machen und als Grundlage für die Berechnungen das Mittel derselben, die aber nicht bedeutend von einander abweichen dürfen, zu nehmen. Hätte man z. B. gefunden, daß 25 Kbcm. dieser Phosphorsäurelösung 0·301 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia ergeben hätten,

so würden dieselben 0·301 × 0·63063 = 0·190 Gr. Phosphorsäure entsprechen, jeder Kubikcentimeter davon also $\frac{0·190}{25}$ = 0·0076 Gr. Phosphorsäure enthalten.

Bei der Anwendung von gewöhnlichem krystallisirten phosphorsauren Natron ($Na_2 H P O_4 + 12 H_2 O$) kann man die Fällung mit Magnesia-Mischung ersparen und nur eine Controlbestimmung nach Art der des kohlensauren Natrons (siehe S. 43) ausführen; man hat nur darauf zu achten, daß man frisches, nicht verwittertes Salz anwendet. Es enthält in 100 Theilen 19·83 Theile Phosphorsäure. Zur Controle dampft man ein abgemessenes Volumen vorsichtig in einer Platinschale ab und schmilzt den Rückstand, welcher aus pyrophosphorsaurem Natron ($Na_4 P_2 O_7$) besteht; er wird gewogen und muß, wenn das krystallisirte phosphorsaure Natron rein und richtig gewogen war, mit 2·691 multiplicirt, das der abgemessenen Menge entsprechende Gewicht an gewöhnlichem phosphorsauren Natron ergeben; durch Multiplication mit 0·5319 findet man die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure. Hätte man z. B. 15 Gramm krystallisirtes phosphorsaures Natron zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst, so müßten 25 Kbcm. beim Abdampfen und Glühen 0·139 Gramm pyrophosphorsaures Natron geben, weil diese, mit 2·691 multiplicirt, der in den 25 Kbcm. enthaltenen Menge krystallisirten phosphorsauren Natrons entsprechen.

In den 0·139 Gramm pyrophosphorsauren Natrons würden enthalten sein 0·139 × 0·5319 = 0·074 Phosphorsäure und jeder Kubikcentimeter der Lösung würde enthalten $\frac{0·074}{25}$ = 0·00296 Gramm Phosphorsäure.

Gewöhnlich stellt man die phosphorsäurehaltige Maßflüssigkeit mit gewöhnlichem phosphorsauren Kalk her, wie derselbe in den Apotheken käuflich zu haben ist. Man löst 5·5 Gramm davon in möglichst wenig überschüssiger Salpetersäure, verdünnt zu einem Liter Flüssigkeit und bestimmt den genauen Titre derselben mittelst molybdänsauren Ammoniaks auf gewichtsanalytischem Wege wie oben angegeben; es sind dazu 130 Kbcm. der Molybdänsäurelösung erforderlich.

Die zum Titriren erforderliche Uranlösung bereitet man, indem man 100 Gramm feingeriebenes essigsaures Uranoxyd unter Zusatz von 15 Kbcm. Essigsäure (mit 33 Prozent Essigsäurehydrat oder 1·045 spec. Gewicht) in $2\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit löst, die Lösung einige Tage stehen läßt und filtrirt; sie muß vor der Einwirkung des Sonnenlichtes geschützt aufbewahrt werden. Ebenso zersetzt sich die als Indicator dienende Lösung von gelbem Blutlaugensalz; man muß sie wenigstens einmal in jeder Woche frisch bereiten.

Ihr Titre wird auf die Weise festgestellt, daß man zu einer abgemessenen Menge titrirter Phosphorsäurelösung so lange Uranlösung zulaufen läßt, bis die ganze Menge Phosphorsäure ausgefällt und Uranlösung im Ueberschuß vorhanden ist; man erkennt dies daran, daß ein Tropfen davon, den man auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen der Blutlaugensalzlösung zusammenlaufen läßt, an der Berührungsstelle eine braune Färbung hervorbringt. Man hätte auf diese Weise bei jedem Tropfen, den man der Uranlösung zufließen läßt, diese Prüfung vorzunehmen; nachdem dies jedoch nicht allein zeitraubend sein, sondern auch durch die Entnahme einer nicht unbedeutenden Menge Flüssigkeit zu diesen Tüpfelproben das Resultat der Analyse

selbst beeinträchtigen würde, so thut man besser, zwei Bestimmungen vorzunehmen, und zwar derart, daß man zuerst immer je zwei Kubikcentimeter Uranlösung zufließen läßt, bevor man eine Probe mit Blutlaugensalz macht; dadurch erfährt man den Gehalt annähernd, nämlich höchstens um zwei Kubikcentimeter zu hoch; dann macht man eine zweite Bestimmung in der Weise, daß man sofort die ganze bei der ersten verbrauchten Menge Uranlösung weniger zwei Kubikcentimeter zulaufen läßt und immer von 0·2 zu 0·2 Kubikcentimeter eine Prüfung vornimmt; man hat also bei dieser zweiten Bestimmung höchstens acht Proben mit Blutlaugensalz zu machen. Man hat ferner darauf zu achten, daß auch die zum Kochen erhitzte Lösung diese Endreaction ergiebt; da nun aber eine essigsaure Lösung von phosphorsaurem Kalk beim Erhitzen einen Theil des letzteren fallen läßt, so hat man wenigstens bei der zweiten endgiltigen Titrirung zuerst die annähernde Menge Uranlösung zuzusetzen und dann zu erhitzen. Zur Feststellung des Titres der Uranlösung mißt man von der Phosphorsäure-Maßflüssigkeit zur Vorprüfung 10 Kbcm. ab, setzt 2 Kbcm. essigsaure Natronlösung hinzu und prüft nach dem jedesmaligen Zusatze von $^1/_2$ Kbcm. Zur genauen zweiten Bestimmung mißt man 50 Kbcm. ab und fügt 10 Kbcm. essigsaures Natron hinzu, wie man überhaupt, da dieses den Eintritt der Endreaction verzögert, immer das gleiche Verhältniß zwischen essigsaurem Natron und Flüssigkeit einhalten muß.

Zu dieser mit essigsaurem Natron versetzten Phosphorsäurelösung setzt man annähernd die mittelst Vorprüfung gefundene Uranlösung hinzu, läßt aufkochen — man nimmt am besten die Analyse in einem Kölbchen vor — und prüft nach dem jedesmaligen Zulaufen von $^1/_{10}$ Kbcm.

Uranlösung. Man stellt die Uranlösung so, daß 1 Kbcm. 0·005 Gramm Phosphorsäure entspricht. Angenommen, man hätte den Titre einer Lösung von Calciumphosphat zu 2·4 Gramm Phosphorsäure im Liter bestimmt, hätte 50 Kbcm. derselben, entsprechend $\frac{2 \cdot 4.50}{1000} = 0 \cdot 120$ Gramm Phosphorsäure unter Zusatz von 10 Kbcm. essigsaurem Natron mit Uranlösung titrirt und von derselben 22·4 Kbcm. verbraucht, so würde man, damit sie 5 Gramm Phosphorsäure im Liter entspricht, zu rechnen haben:

$$0 \cdot 120 : 22 \cdot 4 = 5 : x, \; x = 933$$

und mithin 933 Kbcm. dieser Uranlösung mit 67 Kbcm. Wasser verdünnen müssen.

Wie bereits oben erwähnt, verzögert das essigsaure Natron den Eintritt der Endreaction; da man nun die Phosphate immer in saurer Lösung hat und diese möglicher Weise so sauer ist, daß man größere Mengen essigsauren Natrons hinzufügen müßte, um die Mineralsäure zu binden, so hilft man sich in diesem Falle so, daß man zu der Phosphatlösung so lange Natronlauge zusetzt, bis eine bleibende geringe Trübung entsteht und diese dann mit wenigen Tropfen Salpetersäure wieder zum Verschwinden bringt.

Aufarbeitung der Molybdän- und Uran-Rückstände.

Hat man zahlreiche Phosphorsäure-Bestimmungen zu machen, so sammelt sich eine Menge von molybdän- und uranhaltigen Flüssigkeiten und Niederschlägen an, welche einen nicht unbeträchtlichen Werth repräsentiren und die man auf folgende Weise wieder nutzbar und für die Analysen brauchbar machen kann.

Von Molybdänsäure erhält man saure Flüssigkeiten, nämlich aus dem zur Fällung der Phosphorsäure im Ueberschuß zugesetzten molybdänsauren Ammoniak, und ammoniakalische, nämlich die, aus welchen die Phosphorsäure mittelst Magnesia-Mixtur gefällt wurde. Nach P. Wagner werden die sauren in einer etwa 10 Liter fassenden Flasche (A), die ammoniakalischen in einer ebensolchen (B) gesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen Orte aufgestellter Windofen geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa 5 Liter fassende Porzellanschale trägt, darauf gesetzt, weil sie beim Erhitzen über freiem Feuer in Folge der sich ausscheidenden Krusten von Molybdänsäure zerspringen würde. Der Inhalt der Flasche A wird klar abgehebert, in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa 1½ Liter abgedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man läßt dieselbe etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche A zurückgießt, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt nun die aus der Flasche B inzwischen abgeheberte ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst; man läßt abdampfen, bis schließlich sämmtliche Flüssigkeit B in die Schale gebracht und auf etwa 1½ Liter eingeengt worden ist. Man filtrirt heiß durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und läßt einige Tage kalt stehen. Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisirten molybdänsauren Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zu der Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und verwendet es dann zur Bereitung der Molybdänlösung.

Die Mutterlaugen engt man bis auf etwa ½ Liter ein, läßt auskrystallisiren, gießt die zweite Mutterlauge fort, läßt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdän-Rückstände in der Krystallisationslauge auf.

Die beim Titriren der Phosphorsäure entstehenden Uran-Niederschläge werden nach Reichardt in concentrirter roher Salzsäure gelöst und etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Zusatz von etwas Salpetersäure in Eisenoxyd übergeführt. Das etwas verdünnte Filtrat wird dann erwärmt und so lange Soda zugefügt, bis eine klare Lösung erzielt wird; das dadurch gefällte Uranoxyd löst sich nämlich wieder auf und es bleibt nur die geringe Menge vorhandenen Eisenoxydes zurück, welche flockenförmig in der Flüssigkeit herumschwimmt. Sie wird abfiltrirt und unter Zusatz von etwas Salmiaklösung mit Magnesia-Mischung die Phosphorsäure gefällt. In dem Filtrat werden mit Salzsäure die kohlensauren Salze kochend zersetzt und durch Ammoniak im schwachen Ueberschusse das Uran gefällt. Es wird zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak ausgewaschen und kann dann sofort durch Auflösen in Essigsäure wieder für die Analysen nutzbar gemacht werden.

Analyse der phosphorsäurehältigen Düngemittel.

1. Rohphosphate.

Wie sich dieselben ihrem Ursprunge nach in drei Gruppen theilen, so ist auch die Analyse, je nachdem die Substanz einer dieser drei Gruppen angehört, verschieden. Am einfachsten ist die der

1. Knochenphosphate,

weil es sich bei diesen im Wesentlichen nur um die Ermittelung des phosphorsauren und kohlensauren Kalkes handelt. Den letzteren bestimmt man gewichts-analytisch oder volumetrisch, wie unten Seite 193 ff. angegeben. Sowohl Knochenasche als Knochenkohle, ganz besonders aber der Leimkalk, können außer kohlensaurem Kalk noch eine gewisse Menge Aetzkalk enthalten — bei letzterem ist dies stets der Fall — deren Ermittelung ebenfalls weiter unten angegeben werden wird. Zur Bestimmung der Phosphorsäure feuchtet man 10 Gramm der feingeriebenen Substanz in einem Halbliterkolben mit 30—40 Kbcm. Wasser an, fügt ebensoviel Salpetersäure hinzu und läßt $^1/_4$ Stunde lang kochen. Nach dem Erkalten verdünnt man die Lösung bis zur Marke mit Wasser und filtrirt durch ein trockenes Filter. In Knochenkohle kann man wegen des Eisengehaltes den Phosphorsäuregehalt nicht mittelst Titrirens bestimmen, sondern muß eine der gewichtsanalytischen Methoden anwenden, wozu man 25 oder 50 Kbcm.

der Lösung verwendet. Hat man Knochenasche oder Leimkalk zur Untersuchung, so bringt man 250 Kbcm. des Filtrates in einen 500 Kbcm.-Kolben, fügt Natronlauge hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, dann Salpetersäure, bis sie eben wieder verschwindet, füllt bis zur Marke mit Wasser an und verwendet 50 Kbcm. der Flüssigkeit unter Zusatz von 10 Kbcm. essigsaurem Natron zum Titriren mittelst Uran. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Uranlösung giebt direct den Phosphorsäuregehalt in Percenten an.

2. Guanophosphate.

Die Analyse derselben ist mit der von Knochenkohle ziemlich identisch, man hat Kohlensäure und Phosphorsäure zu bestimmen, was mittelst molybdänsauren Ammoniaks geschieht. Nur hat man vorher die organischen Substanzen zu zerstören (mittelst oxydirender Mittel).

Man übergießt 10 Gramm der feingeriebenen Substanz in einem Halbliterkolben mit 100 Kbcm. Wasser und 40 Kbcm. concentrirter Salpetersäure, kocht eine Viertelstunde, fügt 10 Kbcm. Salzsäure und 2 Gramm chlorsaures Kali hinzu und kocht wiederum. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke auf, filtrirt nach dem Umschütteln und fällt 20 Kbcm. mit 160 Kbcm. Molybdänlösung.

Das Gewicht der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia giebt mit 160 multiplicirt den Phosphorsäuregehalt, mit 349·3 multiplicirt den Gehalt an phosphorsauren Kalk in Prozenten an.

Eine schnellere Methode ist bei den Mineralphosphaten angegeben.

3. Mineralphosphate (Phosphorite u. dgl.).

Die Analyse derselben unterscheidet sich von der der vorhergegangenen Phosphate dadurch, daß die in ihnen enthaltene Kieselsäure einige Modificationen nothwendig macht und daß man auch den Gehalt an Eisenoxyd zu bestimmen gut thut.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht auf die gewöhnliche Weise, die unten folgt.

Zur Ermittelung der Phosphorsäure und des Eisenoxydes erhitzt man 10 Gramm des feingepulverten Minerals mit 40 Kbcm. Salzsäure eine halbe Stunde lang in einem Halbliterkolben zum Sieden, verdünnt mit Wasser, läßt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Man filtrirt durch ein trockenes Filter und dampft 100 Kbcm. des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Salpetersäure angefeuchtet, in ein 100 Kbcm.-Fläschchen mit Wasser gespült und dieses bis zur Marke aufgefüllt. Dadurch ist die Kieselsäure in den unlöslichen Zustand übergeführt worden; da jedoch das Filtriren der Kieselsäure eine sehr langwierige Arbeit ist, so läßt man im Kölbchen absetzen und filtrirt nur einen Theil der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrat werden 25 Kbcm., also entsprechend 0·5 Gr. Substanz, zur Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammoniaks benützt; in anderen 25 Kbcm. wird das Eisen bestimmt, indem man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, dann Essigsäure hinzufügt, bis sich der entstandene Niederschlag nicht mehr vermindert.

Der auf diese Weise bleibende Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Eisen; er wird abfiltrirt und einige Male mit heißem Wasser ausgewaschen. Er wird getrocknet

und geglüht; aus seinem Gewicht ergiebt sich durch Multiplication mit 0·53 die Menge des darin enthaltenen Eisenoxydes (oder mit 0·47 die der Phosphorsäure).

Einfacher und wenigstens für technische Zwecke hinlänglich genau ist der folgende, auch für Guanophosphate anwendbare Weg, bei dem man die Abscheidung der Kieselsäure umgehen kann:

Man zerreibe den Phosphorit äußerst fein — dies ist besonders zu beachten, da sonst die Lösung keine ganz vollständige ist — und wiege 5 Gr. in einen Porzellanmörser mit Ausguß ab. Man messe 110 Kbcm. verdünnter 5%iger Schwefelsäure ab und zerreibe den Phosphorit mit etwa 10 und nach fünf Minuten mit weiteren 10 Kbcm. dieser Säure zu einem dicklichen zarten Brei. Man verdünne dann mit wenig Wasser, lasse etwas absetzen, gieße vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen Viertelliterkolben ab, zerreibe die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit verdünnter Säure, bis zuletzt alles Pulver in dieser Weise aus dem Mörser in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, gießt den Rest der 110 Kbcm. verdünnter Schwefelsäure zu, fügt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, daß das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 Kbcm. beträgt, und läßt vier Stunden oder länger unter öfterem Umschwenken des Kolbens stehen. Man fülle dann mit Wasser bis zur Marke auf, schüttle gut um und filtrire die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in eine trockene Flasche ab.

Soll diese Lösung gewichtsanalytisch bestimmt werden, so hat man nur nöthig, 25 Kbcm. derselben (entsprechend also 0·5 Gr. Substanz) zur Abstumpfung der freien Schwefelsäure mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction

zu versetzen und hierauf Salpetersäure im Ueberschuß hinzuzufügen. Die so erhaltene Flüssigkeit fällt man in gewöhnlicher Weise mit molybdänsaurem Ammoniak.

Maßanalytisch erhält man nicht so zuverlässige Resultate. Man bringt dann 100 Kbcm. des Filtrats (aus dem Viertelliterkolben) in ein 200 Kbcm.-Fläschchen und versetzt sie mit Natronlauge, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure macht man sie wieder klar, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, versetzt 50 Kbcm. mit 2—3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von Citronensäure, durch welche die Ausfällung des Eisen- und Thonerdephosphates verhindert wird, fügt 10 Kbcm. essigsaurer Natronlösung hinzu und titrirt mit Uranlösung. Die verbrauchten Kubikcentimeter davon geben den Gehalt an Phosphorsäure oder mit 2·13 multiplicirt den phosphorsauren Kalk in Prozenten an.

2. Superphosphate.

Die ganze Menge der phosphorsäurehältigen Stoffe, die wir kennen, dient, wie wir oben gesehen haben, zur Darstellung der Superphosphate, demgemäß besitzen wir eine große Anzahl von verschiedenen Fabrikaten, die sich jedoch ganz präcis in zwei Classen theilen lassen, nämlich in solche mit geringem oder gar keinem Eisengehalt und solche mit großem. Eine Eigenthümlichkeit der letzteren ist die »zurückgegangene« Phosphorsäure (s. o. S. 140), deren Bestimmung mitunter gewünscht wird, obwohl es problematisch ist, ob sie einen höheren Werth besitzt, als in dem gewöhnlichen phosphorsauren Kalk, dem Rohmaterial. Sonst handelt es sich stets nur darum, die lösliche Phosphor-

säure zu bestimmen und die unlösliche, und da die letztere aus der Differenz des Gesammtgehaltes und der löslichen besteht, so ermittelt man stets diese beiden.

a) Superphosphate mit geringem Eisengehalt.

Hierher gehören die aus den verschiedenen Knochenproducten und Guanosorten hergestellten Superphosphate.

Den Gesammtgehalt an Phosphorsäure bestimmt man, indem man 10 Gr. in einem Halbliterkolben mit 100 Kbcm. Wasser und 20 Kbcm. Salpetersäure eine halbe Stunde kocht, mit Wasser verdünnt, erkalten läßt, bis zur Marke mit Wasser auffüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Aus 100 Kbcm. des Filtrats stellt man durch Verdünnen mit Wasser in einem 200 Kbcm.-Kölbchen eine halbstarke Lösung dar und ermittelt in derselben auf eben dieselbe Weise, wie es oben (S. 165 ff.) bei den Rohphosphaten, die zur Herstellung des Superphosphates dienten, beschrieben wurde, die Phosphorsäure.

Bei der Ermittelung der in Wasser löslichen Phosphorsäure ist zu berücksichtigen, daß man von demselben Muster ganz verschiedene Resultate erhalten würde, je nachdem man Wasser längere oder kürzere Zeit und in größerer oder geringerer Menge einwirken lassen würde. Man hat sich daher über folgendes Verfahren geeinigt: 20 Gr. werden in einer mit einem Ausguß versehenen Reibschale mit wenig Wasser übergossen, ohne mit dem Pistill stark aufzudrücken, zertheilt, die Flüssigkeit mit den darin suspendirten Theilchen in einen Literkolben abgeschüttet und die Operation mit dem Rückstand nochmals vorgenommen. Man bringt dann den ganzen Rückstand mittelst Wasser in den Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt durch fünf Minuten gut um und filtrirt sogleich. In dem Filtrat kann man ohne Weiteres

die Phosphorsäure sofort nach der Molybdänmethode bestimmen, indem man 25 Kbcm. (= 0·5 Gr. Substanz) mit 50—90 Kbcm. Molybdänlösung fällt; hat man ein niedrigerprozentiges Superphosphat (unter 10%) zur Untersuchung, so wendet man 50 Kbcm. Filtrat und 100—180 Molybdänlösung an. Will man jedoch die Phosphorsäure maßanalytisch bestimmen, so hat man zuerst zu prüfen, ob ein wesentlicher Eisengehalt vorhanden ist. Man versetzt zu diesem Zwecke ein beliebiges Volumen mit einem Viertel von der essigsauren Natronlösung; tritt keine Trübung ein oder nur eine ganz schwache, so kann man sofort mit Uranlösung titriren, man verwendet dazu 25 Kbcm. Filtrat unter Zusatz von 5 Kbcm. essigsauren Natrons; die verbrauchten Kubikcentimeter Uranlösung geben sofort den Gehalt des Superphosphates in Prozenten an. Hat sich jedoch bei dem Zusatz des essigsauren Natrons eine stärkere Trübung ergeben, so muß man zunächst das dadurch angezeigte Eisen beseitigen.

Man mißt zu diesem Zwecke 200 Kbcm. des Filtrats in einen Viertelliterkolben ab, füllt essigsaures Natron bis zur Marke auf, schüttelt gut um, filtrirt das ausgeschiedene Eisenphosphat ab, wäscht es drei- oder viermal mit heißem Wasser aus, trocknet und glüht. Durch Multiplication mit 0·47 findet man die darin enthaltene Phosphorsäure, die in diesem Falle in 4 Gr. Superphosphat, nämlich in 200 Kbcm. der ursprünglichen Lösung vorhanden war.

Von der Flüssigkeit welche man nach der Abscheidung des Eisenphosphates filtrirt hat und die selbstverständlich mit dem Wasser, das man zum Waschen des Niederschlages benützt hat, nicht vermischt werden darf, wendet man zum Titriren mittelst Uranlösung 50 Kbcm. an, welche 40 Kbcm.

ursprünglicher Lösung, also $\frac{20 \times 40}{1000} = 0{\cdot}8$ Gr. Superphosphat entsprechen.

b) Superphosphate mit größerem Eisengehalte.

Hierher gehören insbesondere die aus Mineralphosphaten hergestellten Superphosphate; bei ihnen ist die Bestimmung von Phosphorsäure mittelst Uranlösung in Folge ihres größeren Eisengehaltes von vornherein ausgeschlossen.

Zur Bestimmung der gesammten Phosphorsäure verfährt man wie bei den Superphosphaten mit geringem Eisengehalte, indem man 10 Gr. mit 20 Kbcm. Salpetersäure und circa 100 Kbcm. Wasser in einem Halbliterkolben eine halbe Stunde kocht, mit Wasser verdünnt, zur Marke auffüllt, umschüttelt und filtrirt, nur muß man im Filtrat die Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung bestimmen, wozu man 50 Kbcm. verwendet.

Bei der Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure darf man jedoch nicht die gesammte Wassermenge wie bei den eisenarmen Superphosphaten, sofort zur Auflösung verwenden, weil sich dadurch eine gewisse Menge zurückgegangene Phosphorsäure bilden würde, vielmehr muß man die zum Untersuchen abgewogene Menge immer nur mit geringen Wassermengen auf dem Filter auswaschen, Hierzu reibt man 10 Gr. mit einer möglichst geringen Wassermenge zu einem dünnen Brei in einer Reibschale mit Ausguß an, bringt es auf ein Filter, spült die Reibschale, jedoch immer nur mit geringen Mengen Wasser, etwa 5 Kbcm. nach, indem man jede Portion zuerst ablaufen läßt, bevor man eine neue anwendet, und wäscht dann mit ebenso geringen Wassermengen nach, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Man filtrirt in einen Halbliterkolben; wenn sich

das Filtrat trübt (durch ausgeschiedenes Eisenphosphat), tröpfelt man vorsichtig Salpetersäure hinzu, bis die Trübung verschwindet; von dem bis zur Marke aufgefüllten Filtrat verwendet man 50 Kbcm. zur Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänlösung. Ist der Eisengehalt nicht zu hoch, so kann man denselben, wie bei a) angegeben, mittelst essigsauren Natrons entfernen und die Phosphorsäure maßanalytisch mit Uranlösung bestimmen.

Hat man den Gesammtgehalt des Superphosphats an Phosphorsäure und den an in Wasser löslicher bestimmt, so ergiebt eine Subtraction der letzten von der ersteren den Gehalt an in Wasser unlöslicher. Derselbe braucht jedoch nicht von Anfang an in dieser Form vorhanden gewesen, sondern kann erst später »zurückgegangen« sein. Obgleich dies für die Werthbestimmung der Waare ziemlich gleichgiltig ist, wird auch diese Bestimmung manchmal verlangt und kann auch für die Fabrikation wünschenswerth sein. Man benützt dazu die Eigenschaft des citronensauren Ammoniaks, den gefällten künstlichen phosphorsauren Kalk, nicht aber den natürlichen aufzulösen, und verfährt auf lgende Weise: Man bestimmt zunächst wie gewöhnlich den Gesammtgehalt des Superphosphats an Phosphorsäure (G). Dann wägt man zweimal 2 Gr. des Superphosphats ab und wäscht beide Proben auf dem Filtrum vollständig aus. In dem einen Rückstande bestimmt man die Phosphorsäure, wie man sie in Rohphosphaten bestimmt (mittelst Molybdän); auf diese Weise ermittelt, stellt sie den Gehalt des Superphosphats an in Wasser unlöslicher Phosphorsäure dar, welche sich zusammensetzt aus der unaufgeschlossenen (U) und der zurückgegangenen (Z). Die Differenz w ischen dem Gesammtgehalt und dem in diesem Rückstande fundenen stellt die in Wasser lösliche (L) dar.

$$= G - (U + Z).$$

Der Rückstand, welcher von der zweiten Probe auf dem Filtrum zurückgeblieben ist, wird mit 100 Kbcm. einer Lösung von neutralem citronensauren Ammoniak von 1·09 spec. Gewicht ausgewaschen, getrocknet, mit etwas kohlensaurem Natron geglüht und dann in ihm ebenso wie in dem nicht ausgewaschenen die Phosphorsäure bestimmt; sie repräsentirt die Menge der nicht aufgeschlossenen (U). Die Differenz zwischen den Phosphorsäurebestimmungen in den beiden Proben ergiebt die Menge der zurückgegangenen Phosphorsäure (Z).

Bestimmung der Phosphorsäure nach den am 18. December 1872 in Halle von Verbänden deutscher Versuchsstationen, Dünger-Fabrikanten und Handels-Chemikern festgesetzten Methoden.

A) Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

1. Trockene Proben von künstlichen Düngemitteln dürfen, namentlich wenn dieselben aus verschiedenen Materialien hergestellt sind (z. B. ammoniakalische Superphosphate), behufs besserer Zerkleinerung gesiebt werden, falls es ihrer groben Beschaffenheit wegen wünschenswerth erscheint; jedoch muß alsdann der gesammte auf dem Sieb verbliebene gröbere Antheil so fein zerkleinert werden, daß er durch die Maschen des Siebes fällt und mit dem zuerst abgesiebten Antheil gleichmäßig gemischt werden kann. 2. Bei feuchteren Düngemitteln, wo letzteres nicht erreicht werden kann, ist das Sieben unstatthaft; es hat sich hier die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibeschale zu beschränken. 3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die ganze Menge der

Probe — nicht nur ein Theil — vorzubereiten und aufzubewahren. 4. Die Aufbewahrung der Restproben soll in Gläsern mit dichtschließenden Stöpseln, womöglich in einem kühlen Raum geschehen. 5. Bei Uebersendung von Restproben ist entweder die ganze Menge der letzteren dem controlirenden Chemiker zu übermitteln, oder es hat vor der Theilung der Probe eine sorgfältige Durchmischung in einer großen Reibschale zu geschehen. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bestimmt werden, und zwar sollen Rohphosphate bei 100°, die Knochenkohle bei 130° C. getrocknet werden. Bei Düngern, welche während des Trocknens kohlensaures Ammoniak abgeben, ist dieses außerdem zu bestimmen. 6. Es ist dahin zu wirken, daß den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dichtschließende Gläser verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 500 Gr. übersendet werden.

B) Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate.

I. Extractions-Verfahren. 1. 20 Gr. des betreffenden Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser angeschlämmt und mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben, in eine Literflasche gespült. 2. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt. 3. Alle Superphosphate, ohne Ausnahme, werden zwei Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt und alsdann abfiltrirt. 4. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. 5. Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20% beträgt, werden 200 Kbcm. filtrirt, mit 50 Kbcm. einer Lösung von

essigsaurem Ammoniak (100 Gr. reines essigsaures Ammoniak und 100 Kbcm. Acet. concentr. auf den Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heißem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend gerechnet. 6. Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20% löslicher Phosphorsäure werden 100 Kbcm. nach dem Verdünnen mit 100 Kbcm. destillirtem Wasser mit 50 Kbcm. essigsaurem Ammoniak versetzt und es wird alsdann wie oben verfahren.

II. Ausführung der maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. 1. Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1% Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten. 2. Zur Filtration wird eine aus einem salpetersauren Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normal-Concentration (1 Kbcm. = 0·005 Gr. Phosphorsäure) löse man 1000 Gr. salpetersaures Uran in 28·2 Liter Wasser und versetze zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Menge von freier Salpetersäure mit 100 Gr. essigsaurem Ammoniak. 3. Die Titrestellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine wie oben angegeben bereitete Lösung eines etwa 16% lösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphates oder gegen eine Lösung von 7·5 Gr. Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titrestellung der Uranlösung sind dieselben Mischungsverhältnisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammoniak einzuhalten, wie bei der Untersuchung der Superphosphate. In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titreflüssigkeit nach der Molybdänmethode

festgestellt. 4. Zur Ausführung der Titration werden 50 Kbcm. der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser der letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphates (darin 40 Kbcm. ursprüngliche Lösung und 10 Kbcm. essigsaure Ammoniaklösung) verwendet. Die Endreaction wird nach jedesmaligem lebhaften Aufkochen über der freien Flamme oder Erwärmen im kochenden Wasserbade auf einer weißen Porzellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt.

III. Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Außer der bekannten, allgemein als zuverlässig bewährten Methode der Phosphorsäure-Bestimmung wird auf Vorschlag von P. Wagner nachstehendes abgekürztes Verfahren zur Prüfung empfohlen: 25—50 Kbcm. kieselsäurefreie Phosphatlösung, in welcher 0·1—0·2 Gr. Phosphorsäure enthalten sind, werden in ein Becherglas gebracht und mit so viel concentrirter Ammoniaklösung und mit so viel Molybdänlösung versetzt, daß die Gesammtflüssigkeit 15% Ammoniaknitrat enthalte und auf 0·1 Gr. $P_2 O_5$ nicht unter 50 Kbcm. Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf etwa 80—90° erhitzt, etwa eine Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammoniaknitratlösung ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit 2½%iger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapieres in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und noch so viel 2½%iger Ammoniakflüssigkeit zugefügt, daß das Flüssig-

keits-Volumen etwa 75 Kbcm. beträgt. Auf 0·1 Gr. $P_2 O_5$ werden jetzt 10 Kbcm. Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt und das Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Stunden zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit $2^1/_2$ $^0/_0$iger Ammoniaklösung bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel, bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten im Gebläse, läßt im Exsiccator erkalten und prägt.

Concentration der Lösungen hierfür: 1. Molybdänlösung, 150 Gr. molybdänsaures Ammoniaknitrat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und in 1 Liter Salpetersäure von 1·2 spec. Gewicht gegossen. 2. Concentrirte Ammoniaknitratlösung, 750 Gr. Ammoniumnitrat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst. 3. Verdünnte Ammoniaknitratlösung zum Auswaschen, 150 Gr. Ammoniumnitrat und 10 Kbcm. Salpetersäure mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst. 4. Magnesiamixtur, 55 Gr. krystallisirtes Chlormagnesium und 70 Gr. Chlorammonium in 1 Liter $2^1/_2$ $^0/_0$iger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

C) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Obgleich die seither zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure vorgeschlagenen und angewandten Methoden ihren Zweck anerkannter Weise nicht erfüllen, verabredet man sich aus praktischen Gründen doch, im Falle die Forderung gestellt wird, die citratlösliche Phosphor-

säure zu bestimmen, die folgende Methode anzuwenden, behält sich aber vor, in jedem einzelnen Falle auf die Mängel derselben hinzuweisen: 5 Gr. unausgewaschenes Superphospat werden unter Zerdrücken in einer Reibschale mit 100 Kbcm. Petermann'scher Citratlösung in einem $^1/_4$ Literkolben gespült, 1 Stunde bei 40⁰ C. digerirt, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

D) Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

I. Im Knochenmehl. 5 Gr. Knochenmehl werden verascht, die erhaltene Asche in Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, mit einigen Kubikcentimetern Säure aufgenommen und zu 500 Kbcm. aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 200 Kbcm. mit 50 Kbcm. essigsaurem Ammoniak versetzt und titrirt. Die Zerstörung der organischen Substanz mittelst Kaliumchlorats und Salzsäure oder Salpetersäure ist an Stelle des Veraschens ebenfalls zulässig. Bei fermentirtem Knochenmehl ist dieses Oxydationsverfahren unter allen Umständen anzuwenden.

II. Im Fischguano, Fleischdünger und ähnlichen organischen stickstoffhältigen Düngemitteln hat die Zerstörung der organischen Substanz entweder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Salpetersäure oder durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter oder Soda und Kaliumchlorat, nicht aber durch Veraschen zu erfolgen. Bei der Oxydation auf nassem Wege kann als Säure die Salzsäure angewendet werden, wenn beabsichtigt wird, die Phosphorsäure durch Titration zu bestimmen,

andernfalls hat man Salpetersäure, bei schwer oxydirbaren Substanzen eventuell unter Zusatz einer kleinen Menge (10 Kbcm.) von Salzsäure zu wählen.

III. In Rohphosphaten. Im Falle dieselben organische Substanz enthalten, ist letztere nicht durch Glühen, sondern entweder durch Oxydation auf nassem Wege, oder durch Schmelzen mit einem oxydirenden Gemisch zu bestimmen. Im letzteren Falle ist die Kieselsäure vor der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure sorgfältigst abzuscheiden, was bei der Oxydation auf nassem Wege nur in Ausnahmsfällen nothwendig ist. Die Ausführung der Untersuchung auf Phosphorsäure erfolgt nach der gewichtsanalytischen Methode.

IV. In Superphosphaten (Gesammtphosphorsäure). Durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure wird die vorhandene organische Substanz zerstört und die unlösliche Phosphorsäure gleichzeitig in Lösung gebracht; die Bestimmung der letzteren erfolgt auf gewichtsanalytischem Wege.

Bestimmung der Kohlensäure.

Zur Herstellung von Superphosphaten, überhaupt zur Werthbestimmung der Phosphate ist die Kenntniß der in ihnen enthaltenen Kohlensäure erforderlich. Zur Bestimmung derselben benützt man die Eigenschaft der Kohlensäure, durch andere stärkere Säuren aus ihren Verbindungen aus-

getrieben zu werden, und wägt entweder die entwichene Menge oder mißt dieselbe.

1. Aus dem Gewichtsverlust.

Es ist für diesen Zweck eine bedeutende Anzahl von Apparaten construirt worden, welche sämmtlich auf einer doppelten Wägung, nämlich einer vor der Austreibung und einer nach derselben, wobei man aber für eine gehörige Austrocknung derselben zu sorgen hat, beruhen. Der im Nachstehenden beschriebene Schrötter'sche bietet die Annehmlichkeit, daß bei ihm jeder Kork vermieden ist, der wegen seiner Neigung zum Anziehen von Feuchtigkeit leicht unrichtige Wägungen herbeiführen kann.

In dem Kölbchen A (Fig. 17) wird durch die mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehene Oeffnung a die genau abgewogene Menge des Phosphats (2—5 Gr.) eingefüllt und mit einer Spritzflasche die etwa in dem Halse a noch hängen gebliebene Substanz nachgespült. Mit dem Kölbchen A communicirt der Ansatz B durch den Glashahn b, durch welchen aber auch die Communication unterbrochen werden kann; B wird durch einen eingeriebenen Glasstöpsel geschlossen, nachdem er mit Salpetersäure angefüllt worden ist.

Der Ansatz C besteht aus mehreren ineinandergehenden Gläsern, er wird durch g mit englischer Schwefelsäure gefüllt bis unterhalb der ersten Kugel d; dieselbe gelangt zuerst in die äußere Umhüllung f, von da durch die zwei sichtbaren kleinen Oeffnungen nach e und stellt sich in diesem Ansatz in dasselbe Niveau. g ist ein in ein Glasröhrchen auslaufender Glasstöpsel. Nachdem der Apparat gefüllt ist, auch die abgewogene Substanz sich in A befindet, wird er gewogen. Man lüftet dann den Verschluß

von B, nämlich c, und läßt durch b langsam Salpetersäure nach A strömen. Zunächst wird Luft ausgetrieben, dann entwickelt sich Kohlensäure. Diese streicht zuerst durch d nach e, drückt die darin enthaltene Schwefelsäure durch die Oeffnungen nach f und entweicht schließlich, nachdem sie die Schwefelsäure passirt hat, durch g. Hat die Kohlensäure-Entwickelung nachgelassen, so läßt man wiederum frische Säure aus B nachlaufen, bis dieses Gefäß erschöpft ist. Da jedoch die Kohlensäure zum Theil in der Flüssigkeit gelöst, auch das Gefäß A mit gasförmiger Kohlensäure gefüllt ist, was beides, falls man jetzt wiegen wollte, das Resultat beeinträchtigen würde, so erhitzt man allmählich den Apparat zum Kochen, wodurch nur die Kohlensäure ausgetrieben wird, da die Wasserdämpfe durch die Schwefelsäure zurückgehalten werden. Nachdem die Flüssigkeit gekocht hat, wobei darauf zu achten ist, daß in B der Stöpsel geschlossen ist und daß er nicht zu stark erwärmt wird, läßt man erkalten. Da sich in A der Wasserdampf verdichtet, so muß durch g Luft nachdringen; sie nimmt den umgekehrten Weg wie die Kohlensäure; sie drängt die Schwefel-

Fig. 17.

säure aus f nach e; hat man zu viel von dieser angewandt, so wird ein Theil durch d nach A dringen und dort sich unter Zischen und sehr starker Wärmeentwickelung mit der Flüssigkeit vermengen; man darf daher nicht zu viel Schwefelsäure anwenden. Ist der Apparat auf Lufttemperatur abgekühlt, wozu immer ein bis zwei Stunden erforderlich sind, so wird c gelüftet und durch g mittelst eines Kautschukschlauches ungefähr $^1/_4$ Liter Luft durchgesaugt, dann der Apparat gewogen.

Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure, oder mit 2·273 multiplicirt die Menge des in der angewandten Substanz vorhanden gewesenen kohlensauren Kalkes. Diese Bestimmung der Kohlensäure mittelst Wägung erfordert eine Genauigkeit im Wägen und beansprucht ziemlich viel Zeit. Viel bequemer und für technische Zwecke hinreichend genau ist die Bestimmung der Kohlensäure

2. mittelst Messung,

und zwar bedient man sich hierzu ausschließlich des Scheibler'schen Apparates; er ist zwar hauptsächlich für die Untersuchung der Knochenkohle bestimmt, eignet sich aber auch für alle anderen kohlensauren Salze, die in der Kälte von Salzsäure zersetzt werden. Er ist in Figur 18 abgebildet und wird folgendermaßen gehandhabt:

Zur Aufnahme der feingepulverten Knochenkohle (event. anderen kohlensauren Salzes) und als Kohlensäureentwickelungsgefäß dient die tubulirte Flasche A. Die Entwickelung geschieht durch Salzsäure, welche sich in dem in A aufrecht stehenden Guttaperchacylinder S befindet. Die Flasche A wird verschlossen durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel mit eingekittetem Gasleitungsrohr.

Fig. 18.

Dieses Rohr steht durch einen Kautschukschlauch r mit dem zur Aufnahme der entwickelten Kohlensäure bestimmten

Gefäße B in Verbindung. Das Gefäß B ist dreifach tubulirt. Der eine Tubus enthält eine eingekittete Glasröhre r_1, welche einerseits durch den Kautschukschlauch r mit A zusammenhängt, andererseits in die Flasche B hineinreicht und dort mit einer postpapierdünnen Blase von Kautschuk K luftdicht verbunden ist. Aus B führt ferner ein Glasrohr u zu dem graduirten Rohre C; ein drittes mittelst eines Quetschhahnes verschlossenes Rohr q vermittelt endlich die Verbindung von B mit der äußeren Atmosphäre. Der Gasmeßapparat E ist in 25 Scheibler'sche Grade ($1^0 = 4$ Kbcm.) und deren Unterabtheilungen getheilt und ist mit einem parallel laufenden Gasdruck-Controlrohr D verbunden. Dieses enthält am unteren Ende eine bei p durch einen Quetschhahn verschließbare Abflußröhre, welche bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserreservoirs E führt. Durch Einblasen von Luft durch das Kautschukrohr v ist man im Stande, das Wasser nach dem Oeffnen des Quetschhahnes p in die Maß- und Controlröhre D zu drücken. Sämmtliche Theile des Apparates, außer dem Entwickelungsgefäß A, sind durch Metallfassungen an ein Holzstativ dauerhaft befestigt. An dem Stativ befindet sich außerdem noch ein Thermometer. Vor jeder Bestimmung müssen die Röhren C und D bis zum Nullpunkt mit Wasser gefüllt werden. Man nimmt zu diesem Zwecke den Deckel von A ab und bläst durch den Kautschukschlauch v Luft in das Wasserreservoir E. (Wo viel mit dem Apparat gearbeitet wird, befindet sich wohl auch an dem Schlauche v ein Gummiball als Blasebalg, um das Einblasen der Luft unnöthig zu machen. Derselbe ist dann mit einem Einschnitt versehen und dehnt sich durch seine Elasticität von selbst wieder aus, wenn er zusammengedrückt wird. Will man das Wasser aus C in die Höhe drücken, so verschließt man

den Einschnitt mit dem Daumen, comprimirt den Ball kräftig und treibt so das Wasser von E nach D. Wenn der Druck aufgehört hat, füllt sich der Ball durch den Einschnitt von selbst wieder mit Luft.) Man bringt das Wasser in C und D etwas über den Nullpunkt von C, um durch Ablassen nachher genau einstellen zu können, achtet aber mit aller Sorgfalt darauf, daß kein Wasser nach B herübertrete, was ein umständliches Auseinandernehmen und Trocknen des Apparates veranlassen würde. Die aus C verdrängte Luft geht in das Gefäß B und drückt die Gummiblase zusammen. Es kann aber der Fall eintreten, daß entweder die Blase nicht gehörig zusammengedrückt ist und durch die entwickelte Kohlensäure Gefahr liefe, gesprengt zu werden, oder die Blase schon vollständig zusammengesunken ist, ehe das Wasser an den Nullpunkt gelangen konnte. Im ersten Falle bläst man nach dem Oeffnen des Quetschhahnes q Luft nach B, im zweiten Falle öffnet man den Quetschhahn q, während man durch Einblasen in v das Wasser hebt.

Dem Apparat gebe man eine solche Stellung, daß er stets in einer möglichst gleichmäßigen Temperatur verbleibe, also weder vom directen Sonnenlicht noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, damit nicht, veranlaßt durch die Temperaturveränderung, Ausdehnungen oder Zusammenziehungen der Luft in B die Resultate der Analyse beeinträchtigen.

Ausführung der Analyse. In das vollkommen ausgetrocknete Entwickelungsgefäß A bringt man die gewogene Probe (1·7 Gramm) der fein gepulverten Knochenkohle, füllt das Guttaperchaeröhrchen S mit der Salzsäure (1·12 spec. Gewicht) bis zu $^3/_4$ seiner Höhe (= 10 Kbcm.), trocknet es äußerlich ab, stellt es vorsichtig in A hinein

und bringt den Wasserstand auf den Nullpunkt. Dann setzt man den ringsum eingefetteten Glasstöpsel auf und stellt den Wasserstand in C, der nach Aufsetzen des Glasstöpsels etwas herabgedrückt ist, durch Oeffnen des Quetschhahnes q wieder ein. Bei allen vorhergehenden, sowie folgenden Operationen ist darauf zu achten, daß man weder Entwickelungsgefäß A noch Flasche B durch Umfassen mit der vollen Hand erwärmen und ein Ausdehnen ihres Gasinhaltes bewirke. Man schreitet hierauf zur Entwickelung der Kohlensäure, faßt das Gefäß A am Halse mit Daumen und Mittelfinger, während der Zeigefinger den Stöpsel hält, und bringt durch Neigen des Gefäßes A die Salzsäure in S zum Ausfließen und damit in Berührung mit der Knochenkohle, deren Zersetzung sofort erfolgt. Die freiwerdende Kohlensäure wandert durch das Gasleitungsrohr r in die Gummiblase in B, bläst diese auf und verdrängt natürlich ein entsprechendes Volumen Luft aus B, welches durch u nach C gelangt, hier das Wasser herabdrückt und in D steigen macht. Das Wasser wird aus D überfließen, wenn man nicht durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes p mit der linken Hand stets so viel Wasser ausfließen läßt, daß der Stand in den beiden Röhren C und D genau gleiche Höhe einhält, während man mit der rechten Hand das Gefäß A fortdauernd lebhaft umschüttelt.*) Diese Operation wird so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäure-Entwickelung und damit ein Sinken des Wasserstandes in C bemerkbar ist. Zeigt sich während

---

*) Bei kohlensäurereichen Substanzen findet oft eine so plötzliche Kohlensäure-Entwickelung statt, daß trotz des Oeffnens des Quetschhahnes p das Wasser aus D abfließt. Man vermeidet diesen Uebelstand leicht dadurch, daß man unmittelbar vor dem Neigen des Gefäßes A aus D einige Kubikcentimeter Wasser ausfließen läßt.

mehrerer Secunden keine Veränderung des Niveaus, so ist der Versuch als beendet zu betrachten.

Man stellt dann den Wasserstand in C und D auf genau gleiche Höhe, liest den Stand des Wassers an der Scala, sowie den Thermometerstand ab und schreitet zur Berechnung.

Das Gewicht einer beliebigen Anzahl m von Kubikcentimetern Kohlensäure ermittelt man nach der Formel

$$G = \frac{m \,.\, 0{\cdot}00198\,(b - s)}{(1 + 0{\cdot}0037 \,.\, t)\, 760}$$

worin m das abgelesene Volumen in Kubikcentimetern, b den Barometerstand, s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bezeichnet. Das abgelesene Volumen m bedarf jedoch einer Correction in Folge des Umstandes, daß die zum Entwickeln der Kohlensäure dienende Salzsäure eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt. Scheibler ermittelte durch zahlreiche Versuche unter Anwendung von reinen kohlensauren Salzen die absorbirte Kohlensäuremenge und fand, daß dem abgelesenen Volumen 3·2 Kbcm. oder, da seine Tabellen auf Grade = 4 Kbcm. berechnet sind, 0·8 Grad zu addiren seien. Obige Formel nimmt also dann folgende Gestalt an:

$$G = \frac{(m + 3.2 \,.\, 0{\cdot}00198\,(s - b)}{(1 + 0{\cdot}0037 \,.\, t)\, 760}$$

Später ermittelte Scheibler, daß die Correction von 0·8 Grad für die Knochenkohle nicht richtig sein konnte, da bei der Zerstörung der Structur der Kohle durch die Salzsäure die in den Poren derselben verdichteten Luftarten frei werden und auf die Correctionsgröße einen Einfluß ausüben. Zahlreiche neue von Scheibler ausgeführte Versuche führten zu dem Resultate, daß der Werth der Correctionsgröße veränderlich ist, je nach der Größe des an

der Apparatscala abgelesenen Volumens selbst, so zwar, daß die Correction anfangs für sehr geringe Ablesungen den negativen Werth —0·2 besitzt, dann allmählich mit den Volumsablesungen wachsend, bei 4 Vol. = 0 ist, um endlich bei 10 und mehr Volumen den constanten Werth + 0·2 zu erhalten.

Unter Zugrundelegung dieses Correctionswerthes (m + 0·2) hat Scheibler eine Tabelle berechnet, die den prozentischen Gehalt der Knochenkohle an Calciumcarbonat aus der directen Ablesung am Apparat für verschiedene Temperaturen angiebt und welche wir umstehend folgen lassen.

Scheibler giebt seinem Apparat auch ein Normalgewichtsstück von 1·7 Gramm zur Abwägung der Substanz bei. Ist man nicht im Besitze eines solchen, so braucht man nur die mit 100 multiplicirten Zahlen der Scheibler'schen Tabelle durch das angewandte Gewicht der Substanz zu dividiren, um die Prozentzahlen zu erhalten.

Die stickstoff- und phosphorsäurehältigen Düngemittel.

Die Zahl derselben beschränkt sich auf zwei: den Guano und die Knochen, dafür sind dieselben jedoch von desto größerer, von keinem anderen künstlichen Düngemittel erreichter Wichtigkeit.

Tabelle zur prozent. Bestimmung des kohlensauren Calciums in der Knochenkohle aus dem Volumen d. Kohlensäure.

Scalengrade	Bei den Temperaturgraden nach Celsius																		
	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
1	0·80	0·80	0·79	0·79	0·78	0·78	0·77	0·77	0·77	0·77	0·76	0·76	0·76	0·75	0·75	0·74	0·74	0·73	0·73
2	1·88	1·87	1·86	1·86	1·85	1·84	1·83	1·82	1.81	1·80	1·79	1·79	1·78	1·77	1·76	1·75	1·74	1·73	1·72
3	2·95	2·94	2·92	2·91	2·90	2·89	2.87	2·86	2·85	2·83	2·82	2·80	2·79	2·77	2·76	2·74	2·73	2·72	2·71
4	4·01	4·00	3·98	3·96	3·94	3·93	3.91	3·89	3·87	3·85	3·83	3·81	3·79	3·77	3 75	3·73	3·71	3·70	3·68
5	5·07	5·05	5·03	5.00	4·98	4·96	4·93	4·91	4·89	4·86	4·84	4·81	4·79	4·76	4·74	4·71	4·69	4·67	4·65
6	6·11	6·09	6·06	6·03	6·01	5·98	5·95	5·92	5·89	5·86	5·83	5·81	5·78	5·75	5·71	5·68	5·65	5·63	5·61
7	7·14	7·12	7·09	7·06	7.02	6·99	6·96	6·92	6 89	6·86	6·82	6·79	6·75	6·72	6·68	6·65	6·61	6·58	6·56
8	8·17	8·14	8·11	8·07	8·03	8·00	7·96	7·92	6·88	7·84	7·80	7·76	7·72	7·68	7·64	7·60	7·56	7·53	7·49
9	9·19	9·16	9·12	9·07	9·03	8·99	8·95	8·90	8·86	8·82	8·77	8·73	8·68	8·64	8·59	8·55	8·50	8·46	8·52
10	10·20	10·16	10·12	10·07	10·02	9·98	9·93	9·88	9·83	9·79	9·73	9·68	9·63	9·58	9·53	9·48	9·43	9·39	9·34
11	11·20	11·15	11·10	11·05	11·00	10·95	10·89	10·84	10·79	10·74	10·68	10·63	10·57	10·52	10·46	10·41	10·35	10·30	10·25
12	12·20	12·15	12·09	12·03	11·98	11·92	11·87	11·81	11·75	11·69	11·64	11·58	11·52	11·46	11·40	11·33	11·27	11·22	11·16
13	13·20	13·14	13·08	13·02	12·96	12·90	12·84	12·78	12·72	12·65	12·59	12·53	12·46	12·40	12·33	12·26	12·20	12·14	12·07
14	14·20	14·14	14·07	14·01	13·94	13·88	13·81	13·75	13·68	13·61	13·54	13·48	13·41	13·34	13 26	13·19	13·12	13·05	12·98
15	15·20	15·13	15·06	14·99	14·92	14·85	14·78	14·71	14·64	14·57	14·50	14·42	14·35	14·27	14·20	14·12	14·04	13·97	13·90
16	16·20	16·13	16·05	15·98	15·91	15·83	15·76	15·68	15·60	15·53	15·45	15·37	15·29	15·21	15·13	15·05	14·97	14·89	14·81
17	17·20	17·12	17·04	16·97	16·89	16·81	16·73	16·66	16·57	16·49	16·41	16·32	16·24	16·15	16·07	15·98	15·89	15·81	15·72
18	18·20	18·12	18·03	17·95	17·87	17·79	17·70	17·62	17·53	17·45	17·36	17·27	17·18	17·09	17·00	16·91	16·82	16·73	16·63
19	19·20	19·11	19·03	18·94	18·85	18·76	18·67	18·59	18·50	18·40	18·31	18·22	18·13	18·03	17·94	17·84	17·74	17·64	17·55
20	20·20	20·11	20·02	19·93	19·83	19·74	19·65	19·55	19·46	19·36	19·27	19·17	19·07	18·97	18·87	18·77	18·66	18·56	18·46
21	21·20	21·10	21·01	20·91	20·81	20·72	20·62	20·52	20·42	20·32	20·22	20·12	20·01	19·91	19·80	19·70	19·59	19·48	19·37
22	22·20	22·10	22·00	21·90	21·80	21·70	21·59	21·49	21·39	21·28	21·17	21·07	20·96	20·85	20·74	20 63	20·51	20·40	20·28
23	23·20	23·09	22·99	22·88	22·78	22·67	22·56	22·46	22·35	22·24	22·13	22·02	21·90	21·79	21·67	21·55	21·44	21·31	21·20
24	24·20	24·09	23·98	23·87	23·76	23·65	23·54	23·43	23·31	23·20	23·08	22·97	22·85	22·73	22·61	22·48	22·36	22·23	22·11
25	25·20	25·08	24·97	24·86	24·74	24·63	24·51	24·39	24·28	24·16	24·04	23·91	23·79	23·76	23 54	23·41	23·20	23·15	23·02

Anmerkung. Hat man bei einer Temperatur von 13° 11° an der Scala abgelesen, so entsprechen diese 11·15% kohlens. Calciums; demnach würden bei derselben Temperatur 11·5° der Scala entsprechen 11·5 + 0·5 (weil 5 = 5·05) = 12% kohlens. Calcium.

1. Der Guano.

Obwohl derselbe bereits von den Reisenden Feuillé (1710), Frezier (1713) und Ulloa (1740) als vorzügliches Düngemittel erwähnt wurde, gelangte doch erst die erste Probe 1804 durch Alexander von Humboldt nach Europa und wurde hier durch Foussoy, Vauquelin und Klapproth untersucht. General Beatson machte dann auf St. Helena auf Veranlassung von Sir J. Banks die ersten Versuche mit Guano bei Kartoffeln, welche vorzügliche Resultate ergaben. 1824 erhielt Skinner in Baltimore zwei Fässer Guano, mit denen ebenfalls erfolgreiche Versuche angestellt wurden; ferner machte noch der Reisende d'Orbigny auf ihn aufmerksam, aber trotzdem brachte man erst im Jahre 1840 eine größere Menge von zwanzig Fässern nach England. 1841 lenkte dann Lord Stanley in der Gesellschaft für Ackerbau, welche damals ihre Versammlung in Liverpool abhielt, die Aufmerksamkeit auf diesen wichtigen Gegenstand. Bald darauf kamen dann auch mehrere Schiffsladungen nach Europa, von denen der Centner mit 22—28 Sh. verkauft wurde; dieser hohe Preis fiel aber schon 1842 auf 14—15 Sh. und 1833 auf 9 bis 10 Sh. Bis 1843 wird die Guanoausfuhr aus Peru auf 29.000 Tons geschätzt, welche sich von jetzt an so außerordentlich steigerte, daß sie von 1841 bis 1857 incl. 2.273.50 Tons (à 20 Ctr.), 1858 6,240.000 Ctr. betrug. Nach Deutschland kam der erste Guano 1840; 1842 wurden im Königreich Sachsen von Stecher die ersten Versuche mit demselben gemacht. Um die Einführung des Guano in Deutschland machten sich ferner Stöckhardt, der Oekonomierath Geyer in Sachsen und das Handlungshaus J. D. Mutzenbecher in Hamburg verdient, welches

im Jahre 1842 die ersten 10.000 Centner nach Deutschland brachte (Heiden); im Jahre 1880 wurden im Ganzen 10,448.000 Centner von Peru ausgeführt, wovon 1,732.000 nach Deutschland importirt wurden.

Ueber die Entstehung der Guanolager kann kein Zweifel obwalten; sie bestehen, wie schon oben bei Gelegenheit der guanischen Phosphate bemerkt, hauptsächlich aus den Ablagerungen der Excremente von Vögeln, denen die heutigen Guanolagerstätten als Brutplätze dienten und theilweise noch dienen, doch sind denselben, wie es nach der Natur der Sache leicht erklärlich ist, Eier, Federn, Fische, Knochen, Excremente von Seethieren, die man zum Theile noch heute in unveränderter Form in dem Guano vorfindet, in reichlicher Menge beigemischt, ebenso wie die ursprüngliche Zusammensetzung dieser sämmtlichen Bestandtheile, speciell der Vogelexcremente, durch die Einwirkung der Atmosphärilien eine wesentliche Aenderung erfahren hat.

Die in denselben enthaltene Phosphorsäure blieb allerdings im Wesentlichen unverändert, da der phosphorsaure Kalk unlöslich ist; anders jedoch verhielt es sich mit den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, welche gerade das Charakteristische der Vogelexcremente bilden. In den frischen Excrementen ist der Stickstoff fast ausschließlich als Harnsäure vorhanden, welche ebenso wie ihre Salze in Wasser unlöslich ist; in Folge ihrer complicirten Zusammensetzung zersetzt sie sich jedoch ziemlich leicht, und so finden wir in dem Guano lösliche stickstoffhaltige Substanzen, wie kohlensaures, oxalsaures, harnsaures, phosphorsaures, schwefelsaures, humussaures Ammoniak und Salpetersäure neben unzersetzter Harnsäure. Wirkt nun außer der atmosphärischen Luft noch Feuchtigkeit, sei es Regen oder die Brandung

des Meeres ein, so lösen sich diese stickstoffhaltigen Substanzen, ebenso wie die vorhandenen Kali- und Natronsalze, auf und der phosphorsaure Kalk bleibt ziemlich rein zurück, wie wir ihn in der Form der Guanophosphate finden.

Eine theilweise Zersetzung findet jedoch stets statt, wie die Verwandlung der ursprünglich ausschließlich harnsauren Salze zeigt, und da dieselbe von dem Einflusse der Luft und Feuchtigkeit abhängig ist, so wird die oberste Schicht, welche demselben mehr ausgesetzt ist als die unterste, auf welche überdies noch das darüberliegende Lager einen Druck ausübt, eine andere Zusammensetzung haben. Hierzu kommen aber noch andere Momente; die unterste Schicht ist nämlich nicht aus Vogelexcrementen entstanden, sondern zum größten Theile aus Robben und anderen Seethieren, in Folge dessen diese Schicht weniger stickstoffhaltig ist, dagegen enthält sie mehr Erd- und Alkalisalze. Sie ist von mehr humoser Beschaffenheit und entwickelt beständig Ammoniakdünste, welche aufsteigen und in der mittleren Schicht mit der durch Einwirkung der Feuchtigkeit auf die obere Schicht hervorgebrachten Strömung zusammentreffen. Da auch diese gerade die werthvolleren Bestandtheile enthält, so ist die mittlere Schicht die beste, während die obere, die den Namen »Surface-Guano« führt, die schlechteste ist. Ebenso verschieden wie die Schichten sind auch die in ihnen vorkommenden Knollen. In der obersten Schicht sind es lediglich durch die Feuchtigkeit hervorgebrachte mechanische Vereinigungen, welche keine andere Zusammensetzung als das sie umgebende Mehl besitzen. In der mittleren Schicht verdanken sie ihre Ursache chemischen Processen; sie bestehen aus den Krystallisationen der löslichen Salze, meistens oxalsaurem, harnsaurem und kohlensaurem Ammoniak, und machen sich schon durch ihr äußeres Ansehen als solche er-

kenntlich. In der untersten Schicht verdanken die Knollen eben solchen chemischen Processen ihre Entstehung; da diese an Erd- und Alkalisalzen reich ist, so ist dasselbe auch bei diesen Concretionen der Fall. Die nachstehenden Analysen zeigen deutlich den Unterschied zwischen den Knollen aus diesen beiden Schichten:

von Karmrodt:

Schwefelsaures Kali	7·49	Prozent
Phosphorsaures Kali	9·52	»
» Natron	9·08	»
» Ammoniak	7·57	»
Schwefelsaurer Kalk	3·40	»
Harnsaures Ammoniak	4·09	»
Kleesaures »	41·28	»
Stickstoffhaltige organische Substanz	10·17	»
Wasser	7·40	»

nach Kraut:

Schwefelsaures Kali	45·64	Prozent
» Natron	13·22	»
» Ammoniak	10·23	»
Oxalsaures (kleesaures) Ammoniak	9·14	»
Basisches Ammoniumphosphat	12·09	»
Halbsaures »	4·78	»
Organisches »	0·94	»
Unlösliches »	1·90	»
Wasser	2·06	»

Unter solchen Umständen fällt es außerordentlich schwer, eine Durchschnittsanalyse des Lagers zu erhalten, und es würde dies absolut unmöglich sein, wenn nicht der Abbau derart geschähe, daß den Durchschnitt des ganzen

Lagers darstellende Wände unterminirt und zum Fallen gebracht würden. Durch das Ein- und Ausladen auf den Schiffen erfolgt eine weitere Durchmengung, und so beträgt der Durchschnittsgehalt des gegenwärtig in den Handel kommenden Peru-Guanos nach den Angaben der Importeure Ohlendorff & Comp.

12·06 Prozent Stickstoff und
12·32 » Phosphorsäure.

Die Qualität hat im Laufe der Zeit abgenommen; die aus größeren Partien bis zum Jahre 1865 entnommenen Durchschnittsproben zeigten einen Gehalt von:

Organischer Substanz und Feuchtigkeit .	68·73	Prozent
Phosphorsäure	13·16	»
Sand	1·31	»
Kalk, Magnesia, Alkalien u. s. f.	16·28	»
Stickstoff in der organischen Substanz .	13·95	»

Allerdings haben in der Zwischenzeit auch die Fundorte gewechselt. Die Ablagerungen von stickstoffreichem Guano vertheilen sich nämlich über eine lange Strecke der Westküste von Südamerika, speciell auf eine Anzahl von Inseln, welche an der peruanischen Küste liegen.

Der am meisten geschätzte Peru-Guano kommt, oder, richtiger gesagt, kam von den Chincha-Inseln, drei kleinen Inseln, welche unter 59° westl. Länge und 14° südl. Breite, etwa 39 geogr. Meilen von der Hauptstadt Lima entfernt liegen.

Am Ausflusse des Pisco in den Stillen Ocean wird durch das Cap Lechura die Bay von Pisco gebildet und in dieser befinden sich etwa 1½ Meilen von der Küste entfernt die Chincha-Inseln.

Sie haben jede einen Umfang von 5—6 engl. Meilen und bestehen aus Granit, auf dem sich bergförmige Guano-

massen bis zu 50—60 Meter Höhe erheben. Der Guano bildete dort übereinander gelagerte Schichten von 7 bis 27 Meter Mächtigkeit. Zwei dieser Inseln sind bereits wieder zu kahlen Granitfelsen geworden, die dritte ist in starkem Abbau begriffen. Außer diesen Inseln besitzt Peru noch verschiedene Guanolagerstätten nördlich und südlich derselben an vielen Punkten der Küste und auf Inseln. Die peruanische Regierung sandte vor einigen Jahren eine Reihe von Expeditionen zur Erforschung neuer Guanolager aus, indem sie namentlich die Untersuchung der Guanolager südlich von Iquique, welche sich in zahlreicher Menge an der regenlosen Küste finden, bezweckte. Von dem peruanischen Gesandten in London, P. Galvez, ist im October 1873 eine nach den vorgenommenen Untersuchungen zusammengestellte Liste aller Orte von Peru veröffentlicht, an welchen man Ablagerungen von Guano aufgefunden hat.

Von den 45 in dieser Liste benannten Guanolagern sind besonders die folgenden hervorzuheben:

Punta de Lobos, Pabellon da Pica, Bahia de la Independentia, Islas de Guanapé, Isla de Macabi, Islas de Lobos de Afuena, Islas de Lobos de Tierra, Punta de Patache, Bahia de Chipane.

Von diesen Ablagerungen sind mehrere einer genauen Ausmessung unterworfen und die Guanovorräthe bestimmt worden:

Auf Chipana zu	89.500	Kbm.
» Huanilles zu	700.000	»
» Punta de Lobos zu . . .	1,601.000	»
» Pabellon de Pica zu . . .	5,000.000	»
» Patache zu	125.000	»
» Chanovoja zu	150.000	»
» Pabillos zu	16.000	»
	7,681.500	Kbm.

Im Mittel hat 1 Kbm. $1\frac{1}{3}$ Ton (26·6 Ctr.) Gewicht ergeben; aber nur zu 1 Ton im Minimum veranschlagt, würden diese Lager schon ein Quantum von 7,680.000 Tons oder reichlich 153 Mill. Centner repräsentiren. Selbst die genaueste Ausmessung wird zwar bei der Unmöglichkeit, die Bodenconfiguration unter den Guanodecken, die Höhe der Felskämme, die Tiefe der Einsenkungen u. a. sicher zu erkennen, immer nur eine sehr unsichere Schätzung bleiben; es spricht aber für die größte Vorsicht der damit betrauten Ingenieure, daß ihre Schätzungen gewöhnlich von der Wirklichkeit weit übertroffen worden sind. So folgert M. Elias aus seinen im Jahre 1853 vorgenommenen Untersuchungen, daß die Restvorräthe der Chincha-Inseln den Export noch acht Jahre befriedigen würden, in der That aber haben sie noch 18 Jahre den Bedarf gedeckt. So bestimmte M. Davis die Guanoablagerungen der Macabi- und Guanapé-Inseln zu 45 Mill. Ctr.; von diesen sind seit dem Jahre 1870 gegen 29 Mill. Ctr. zum Export gelangt, der Augenschein lehrt aber, daß die Lager noch lange nicht bis zur Hälfte erschöpft sind, sondern daß sie wahrscheinlicher Weise das Doppelte der ursprünglichen Schätzung leisten werden.

Andere Schätzungen sind allerdings auch weit über das Maß hinausgegangen. Andersen schätzt die Lager der Chincha-Inseln auf 99 Mill. Tons, José Vilba auf 47 Mill. Tons, während in Wirklichkeit nur 12—15 Mill. Tons auf den Inseln gelegen haben.

Die derzeitigen Importe von Peru-Guano stammen von den Guanapé-, den Lobos- und den Macabi-Inseln, ferner dem Vorgebirge Pabellon de Pica und der Independencia-Bay. (Wagner.)

Der Guanapé-Guano enthält im Durchschnitt:

25—30	Prozent	Wasser,
13—15	»	Phosphorsäure,
9—10	»	Stickstoff,
1— 2	»	Sand.

Außer diesen südamerikanischen Lagerstätten gibt es noch verschiedene andere, welche jedoch gegenüber diesen vollständig verschwinden; die bedeutendsten sind die auf den Howland- und Malden-Inseln; weniger bedeutend sind der mexikanische und australische Guano, der Curaçao-Guano der vom Cap der guten Hoffnung und von New-Orleans, letzterer von Pelikanen herrührend.

Zum Verständniß der Wirkung des Peru-Guanos ist die Kenntniß seiner Zusammensetzung nothwendig.

Eine sehr ausführliche Analyse lieferte Karmrodt:

1. In Wasser leicht lösliche Bestandtheile:

Harnsaures Ammoniak	12·74	Prozent
Kleesaures »	13·60	»
Stickstoff- und schwefelhaltige organische Substanz	3·61	»
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia	4·00	»
Phosphorsaures Ammoniak	0·90	»
Schwefelsaures »	1·82	»
Chlorammonium	1·55	»
Schwefelsaurer Kalk	3·30	»
Chlornatrium	2·44	»
	43·96	Prozent

2. In Wasser schwer löslich, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether:

Harnsäure	21·14	Prozent
Harz	1·11	»
	22·5	Prozent

	22·5	Prozent
Fettsäure	1·60	»
Stickstoff- und schwefelhaltige organische Substanz	2·29	»
Phosphorsaurer Kalk	18·22	»
Phosphorsaures Eisenoxyd	1·04	»
Kieselerde	0·64	»
	46·04	Prozent

Andere Analysen ergaben folgende Resultate:

Salmiak	2·25	6·50	4·2
Harnsaures Ammoniak	12·20	3·244	9·0
Oxalsaures »	17·73	13·351	10·5
Phosphorsaures »	6·90	6·250	6·0
Kohlensaures »	0·80	—	—
Humussaures »	1·06	—	—
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	11·63	4·196	2·6
Phosphorsaures Natron . . .	—	5·291	—
Phosphorsaurer Kalk	20·16	9·940	14·3
Oxalsaurer »	1·30	16·360	7·0
Kohlensaurer »	1·65	—	—
Chlornatrium	0·40	0·100	—
Schwefelsaures Natron	4·00	4·227	5·5
» Kali	4·92	1·119	3·8
Wachsartige Substanz	0·75	0·600	—
Sand und Thon	1·68	5·904	4·7
Wasser	4·31	22·718	32·3
Unbestimmte organ. Substanz .	8·26		
	100·00	100·00	100·00

Der Peru-Guano hinterläßt beim Glühen an der Luft 30—35 Prozent Asche, deren Farblosigkeit aber durchaus kein Beweis für die Echtheit oder vielmehr Unverfälscht-

heit ist, da z. B. phosphorsaurer oder kohlensaurer Kalk, Bittererde u. s. f. beigemengt sein können; höchstens kann das Gewicht der Asche im Zusammenhang mit ihrer Farbe einen Anhaltspunkt bieten. Die Asche von reinem Guano enthält in 100 Theilen:

Kali	1·56 —	2·03
Kalk	34 —	37
Magnesia	2·56 —	2
Phosphorsäure	41 —	40.

Wie man aus den mitgetheilten Analysen ersieht, ist der Guano ein complicirtes Gemenge verschiedener Salze und gerade hierin liegt sein hoher Werth; denn auch sein Preis ist viel höher, als er dem Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt entsprechen würde. Aus diesem Grunde ist auch die Frage nach einem Ersatz des Peru-Guano, die bei der in nicht zu ferner Zeit liegenden Erschöpfung der Guanolager an den Landwirth und Industriellen herantreten wird, so schwer zu beantworten und zu lösen. Weniger in's Gewicht fallend ist der Umstand, daß er auch beträchtliche Mengen Kali enthält, also eigentlich ein vollständiger, sämmtliche Pflanzennährstoffe enthaltender Dünger ist. Liebig hat eine Theorie über die Wirkung des Peru-Guanos aufgestellt, die von manchen Erscheinungen in der Praxis unterstützt wird, indessen auch nicht ohne Gegner dasteht. Nach dieser also bewirkt die Oxalsäure, welche an Ammoniak und Kalkerde gebunden im Guano enthalten ist, in ersterer Verbindung eine allmähliche Lösung der an Kalk gebundenen Phosphorsäure, und zwar in der Art, daß durch Umsetzung beider nach und nach phosphorsaures Ammoniak und oxalsaurer Kalk entsteht. Diese Zersetzung geht jedoch bei Anwendung reiner Stoffe, also reinen oxalsauren Ammoniaks und reinen phosphorsauren Kalkes nicht vor sich, sie ist

vielmehr erstens von dem Vorhandensein von schwefelsaurem Ammoniak, wie dies in dem Guano der Fall ist, und zweitens einer gewissen Zeitdauer abhängig. Das schwefelsaure Ammoniak soll nämlich eine schwach lösende Wirkung auf den phosphorsauren Kalk ausüben, und dieser erst durch das oxalsaure Ammoniak zersetzt werden; das schwefelsaure Ammoniak spielt also hierbei nur die Rolle eines Vermittlers, und eben deshalb darf die dabei zur Lösung dienende Wassermenge nicht zu groß sein. Wäre dies der Fall, so würde sich das schwefelsaure und oxalsaure Ammoniak lösen, ohne Zeit zu haben, auf den phosphorsauren Kalk zu wirken, und dieser würde als solcher zurückbleiben, in welchem Falle er nur geringe Wirkung ausüben würde. Dieser Theorie steht die Thatsache zur Seite, daß in sehr nassen Jahren, wo der eben auseinandergesetzte Fall eintritt, der Guano nur geringe Wirkung äußert, während in solchen, wo öfter, aber mäßiger Regen fällt, der Guano wirklich Wunder leistet; andererseits stehen jedoch auch nicht ungegründete Bedenken entgegen. Alle diese schwinden jedoch, wenn statt des rohen

der aufgeschlossene Peru-Guano

angewendet wird. Die Einführung dieses, in seiner Wirkung von keinem anderen erreichten Düngemittels datirt aus dem Jahre 1864 und ist Meyn zu danken. Unter den ankommenden Originalladungen von Peru-Guano befinden sich nämlich stets einige, welche durch ihre Tränkung mit Seewasser feucht geworden sind und an Werth bedeutend verloren haben. Um dem Uebelstande abzuhelfen, daß diese beim Weiterkauf als unbeschädigte Waare ausgegeben und dadurch der Guano discreditirt würde, wie es in der That anfangs geschehen war, wurden diese seebeschädigten Ladungen auf-

bewahrt, bis schließlich ihr Vorrath eine solche Höhe erreicht hatte, daß an ihre Verwerthung ernstlich gedacht werden mußte. Sie wurden also zu Superphosphat verarbeitet, und da das Fabrikat so ungetheilten Beifall fand, so wird gegenwärtig nicht allein die beschädigte, sondern auch unverdorbene Waare in großen Quantitäten auf diese Weise verarbeitet, so daß nur noch ein kleiner Theil des Peru-Guanos im unaufgeschlossenen Zustande in den Handel kommt. Der Gang der Fabrikation ist derselbe, wie er oben bei der Superphosphat-Fabrikation beschrieben wurde; man wendet 22 Theile Schwefelsäure von 66 Grad Beaumé auf 100 Theile Guano an; die Aufschließung geht sehr gut von statten.

Der aufgeschlossene Guano, der auch unter dem Namen »Ammoniak-Superphosphat« in den Handel kommt — eine Bezeichnung, die zu der irrthümlichen Annahme Veranlassung gab, als würde ihm auch Ammoniak beigemengt — bietet eine solche Menge von Vortheilen für den Consumenten, daß dadurch der verhältnißmäßig höhere Preis gegenüber dem rohen mehr als aufgewogen wird. Daß man in der Wirkung von der Witterung unabhängig wird, haben wir bereits oben erwähnt. Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird aber ferner auch der Verdunstung von Ammoniak, die sich schon durch den Geruch äußert, und dem Verlust an Stickstoff vorgebeugt; es wird ferner der Guano, welcher im rohen Zustande ein sehr feines, mit Staub und Knollen bestehendes Gemenge, in dem überdies noch Steinchen vorkommen, darstellt, in ein kerniges, leicht auszustreuendes Product verwandelt und schließlich wird er im aufgeschlossenen Zustande unter einer Garantie des Gehaltes an Stickstoff und Phosphorsäure verkauft, während bei dem rohen dies nicht möglich war. Früher

betrug der garantirte Gehalt 9 Prozent Phosphorsäure und 9 Prozent Stickstoff, jetzt ist der letztere auf 8 Prozent herabgesetzt worden.

In dieselbe Kategorie von Düngemitteln wie der Peru-Guano gehört auch der Fledermaus-Guano. Wie sein Name besagt, stammt er von den Fledermäusen, also von Säugethieren, deren Excremente er vorstellt. Er findet sich in nicht unbedeutender, gegen den Peru-Guano allerdings verschwindender Menge in den Höhlen der Karpathen und des Balkans, in Frankreich, auf Sardinien und in China und könnte vielleicht in Folge seiner Zusammensetzung ein wichtiger Handelsartikel sein, würde er sich nicht an den unzugänglichsten Orten der Gebirge finden. Ein aus Orsova stammendes Muster enthielt 1·72 Prozent Phosphorsäure und 8·15 Prozent Stickstoff, ein anderes aus dem Balkan 3·62 Prozent Phosphorsäure und 3·38 Prozent Stickstoff.

2. Die Knochen.

Der große Umfang, welchen heute die Fabrikation von Knochenmehl, überhaupt von Knochenpräparaten erreicht hat, ist zum nicht geringen Theil auf die ausgezeichneten Erfolge, die man mit der Anwendung von Peru-Guano erzielte, zurückführen. Zwar war der Gebrauch von Knochendüngung in England schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt, dort war sie zuerst 1774 von Hunter empfohlen worden, in Deutschland jedoch war noch im vierten Jahrzehnte dieses Jahrhunderts die Anwendung der Knochen für diesen Zweck sehr beschränkt; wurde doch sogar noch von Thaer und Schwarz, diesen zwei großen Landwirthen, der Werth der Knochendüngung und der

Kalkdüngung gleichgestellt. So kam es denn, daß große Mengen Knochen von Deutschland nach England wanderten, bis sie zunächst durch den Aufschwung der Rübenzucker-Industrie zu einem werthvolleren Material wurden, und dann die großen Summen, die man für den Import von Peru-Guano ausgab, zum Nachdenken aufforderten. So ist schließlich nicht allein der Export von Knochen aus Deutschland fast auf Null herabgesunken, sondern es werden noch nicht unbeträchtliche Mengen anderer Knochenpräparate, wie z. B. die Knochenasche, importirt.

Die Knochen stellen ein organisches Gewebe dar, welches selbst in seiner dichtesten Form von einer Menge feiner Canäle und Röhrchen durchzogen ist. Trotz dieses organisirten Zustandes bestehen die Knochen nur zum geringsten Theile (30 Prozent) aus organischer und zum größeren (70 Prozent) aus anorganischer Substanz. Die Ansichten über die Natur der Vereinigung derselben gehen auseinander, ob man es nämlich mit einer chemischen oder einer mechanischen zu thun habe; wahrscheinlich ist die letztere Ansicht die richtigere. Die organischen Theile bestehen im Wesentlichen aus Knorpelsubstanz, einer stickstoffhaltigen, den Eiweißkörpern nahe stehenden Substanz, und aus Fett, welches mit den übrigen, im Thierreich vorkommenden Fetten nahe verwandt ist. Unter den anorganischen Bestandtheilen sind die wichtigsten: dreibasisch phosphorsaurer Kalk und Magnesia, kohlensaurer Kalk, Fluorcalcium.

Es ist nicht möglich, eine Durchschnittsanalyse von Knochen zu geben; ihre Zusammensetzung schwankt nicht allein nach der Gattung und deren einzelnen Individuen, sondern ist auch in dem Alter und den Theilen jedes Individuums verschieden. Heintz untersuchte die sorgfältig

gereinigten Schenkelknochen eines Ochsen, eines Hammels und einer Frau und fand, nach derselben Reihenfolge geordnet:

kohlensauren Kalk . . .	7·07	7·00	6·30
phosphors. Magnesia . .	2·09	1·59	1·29
» Kalk	58·30	62·70	60·13
Fluorcalcium	1·96	2·17	1·81
organ. Substanz . . .	30·58	26·54	30·47
	100·00	100·00	100·00

In der organischen Substanz beträgt der Stickstoffgehalt durchschnittlich 4—5 Prozent, der Fettgehalt zehn Prozent; die porösen Knochen sind viel reicher daran, als die dichten, sogenannten Kernknochen. Kocht man die Knochen mit Wasser, so wird ihnen zunächst Fett entzogen, bei anhaltendem Kochen unter Dampfdruck löst sich auch der größte Theil der Knorpelsubstanz zu einer Brühe, durch deren Eindampfen man den Leim erhält. Behandelt man sie hingegen mit einer verdünnten Säure, z. B. Salzsäure, so lösen sich die anorganischen Bestandtheile auf und die Knorpelsubstanz bleibt in der Form der angewandten Knochen zurück. Glüht man die Knochen unter Luftabschluß, so erhält man unter gleichzeitiger Gewinnung eines äußerst übelriechenden Oeles Ammoniakverbindungen, besonders kohlensaures Salz und eine stickstoffhaltige Kohle, wie bereits bei Gelegenheit der Superphosphat-Fabrikation und der Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaks erwähnt wurde; läßt man jedoch Luft hinzutreten, so verbrennt die gesammte organische Substanz und die ebenfalls bereits ausführlich beschriebene Knochenasche bleibt zurück.

Was die Knochen zu einem so werthvollen Düngemittel macht, ist nicht allein ihr Gehalt an Stickstoff und

Phosphorsäure, sondern, wie beim Peru-Guano, die Form, in der diese vorkommen.

Ueberläßt man einen Knochen der Einwirkung der Ackererde, so geht die organische Substanz derselben in Fäulniß über; sie entwickelt Ammoniak, welches unter Uebergang in Salpetersäure ein so vorzügliches Pflanzennährmittel ist, und gleichzeitig Kohlensäure, welche zugleich mit Wasser auf den phosphorsauren Kalk einwirkt und diesen in Lösung überführt. Ist auch, wie oben Seite 135 mit Zahlen belegt wurde, der phosphorsaure Kalk in den Knochen eine der am leichtesten löslichen Formen desselben, so bedarf es doch einer sehr langen Zeit, bevor diese Einwirkung vor sich geht; beschleunigt wird sie hingegen durch eine äußerst feine Mahlung der Knochen, sowie durch manche andere Manipulationen.

Die Knochen, welche im Handel vorkommen, sind nach ihrem Ursprunge sehr verschiedener Qualität. Am besten sind die sogenannten Rohknochen, welche im rohen Zustande aus dem Fleische ausgelöst werden, wie dies bei den Schlächtern, Wurstmachern u. s. f. geschieht.

Nach ihnen rangiren die Küchenknochen, welche die Abfälle aus den Küchen sind. Ein großer Theil dieser beiden Arten von Knochen wird von Auskochern zusammengekauft, welche sie ihres Reichthums an Fett wegen lediglich auskochen und dann an die Knochenmühlen liefern. Schlechterer Qualität sind die Canal- und Erdknochen; besonders die letzteren, welche stets längere Zeit in der Erde gelegen sind, haben von ihrer organischen Substanz viel eingebüßt.

Durch diese Verschiedenheit der Knochen wird große Vorsicht im Einkaufe nothwendig, und zwar um so mehr, als der Fabrikant noch auf andere Weise, wie durch Bei-

mischung von Eisen und Glas, Anfeuchtung u. s. f. der Gefahr, übervortheilt zu werden, ausgesetzt ist. Bei Uebung wird man leicht in der Lage sein, die verschiedenen Sorten Knochen zu unterscheiden. Glas und Eisen sollen in reeller Waare höchstens bis zu 2 Prozent enthalten sein.

Bevor die Knochen zur Fabrikation gelangen, werden sie sortirt. Eisen und Glas wird ausgesucht; die großen, für Drechslerarbeiten geeigneten Knochen, Hufe, Klauen, auch Hörner, dann die dichten Kernknochen, welche sich besonders für die Spodium-Fabrikation eignen, die Leimknochen, werden auf diese Weise von einander geschieden. Die größeren und zugleich leichteren Knochen, wie Schädel, Röhren, werden dann mittelst des Knochenbrechers zerkleinert; diese Maschine besteht aus zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehenden, mit pyramidenförmigen Zähnen besetzten Walzen. Die erste Operation, der die Knochen unterworfen werden, ist das Entfetten; diese Entziehung des Fettes ist nicht allein für die spätere Verwendung als Dünger von Vortheil, weil der Fettgehalt dem Angriffe des Wassers und dadurch der Verwesung der stickstoffhaltigen organischen Substanz hinderlich ist, sondern weil sie auch bei dem hohen Preise des Knochenfettes lucrativ ist. Das Auskochen kann mit freiem Feuer oder mit Dampf geschehen; im ersten Falle hat man dafür zu sorgen, daß die Knochen nicht auf dem Kesselboden selbst zu liegen kommen, damit sie nicht anbrennen, auch der Boden selbst nicht leidet. Man vermeidet dies, indem man in einiger Entfernung über dem Boden ein durchlöchertes Blech einlegt, auf welchem die Knochen ruhen, das aber zugleich die Circulation des Wassers gestattet. Bequemer und zugleich sparsamer ist es, mit Dampf auszukochen. Man benützt zum Auskochen einen eisernen Cylinder (Fig. 19), in welchen ein

kleinerer, aus gelochtem Blech angefertigter Cylinder mittelst eines Flaschenzuges hineingesenkt und wieder herausgehoben werden kann; man kann dann das Wasser, welches zum Auskochen gedient hat, in demselben Apparat mehrere Male

Fig. 19.

verwenden, indem man nur den mit Knochen gefüllten Korb herauszuheben und frisch zu füllen braucht. Das Wasser, welches reich an stickstoffhaltigen Bestandtheilen ist, kann man an Stelle reinen Wassers zur Superphosphat-Fabrikation verwenden, oder zur Leim-Fabrikation. Das Fett sammelt sich beim Auskochen oben an, wird abgeschöpft und dient entweder im rohen Zustande zur Seifen-Fabri-

kation oder im gereinigten als Maschinenfett. Man kocht es zum Zwecke der Reinigung mit Wasser, kann aber von vornherein ein reineres Fett und größere Ausbeute erzielen, wenn man beim Auskochen eine sehr geringe Menge Salz-

Fig. 20.

säure zusetzt; nur muß man dann das Auskochen mit Dampf und in hölzernen Gefäßen vornehmen. Besonders gute und werthvolle Fette erhält man, wenn man die Pferdefüße und Knochen und die Ochsenfüße für sich verarbeitet. Das Fett scheidet sich dann beim Erstarren in ein graues, schmieriges Fett und ein darüber stehendes fast farbloses Oel, welches sogar zu den feinsten Uhrmacher-

arbeiten verwendet wird. Dem Entfetten folgt das Dämpfen, welche Operation den Zweck hat, das Mahlen der sonst sehr zähen Knochen zu erleichtern. Knochen, deren Entfetten nicht lohnt, wie die Erdknochen, gelangen sofort zum Dämpfen; will man jedoch nicht Mehl, sondern Schrot (zur Spodium-Fabrikation) gewinnen, so ist ein Dämpfen nicht nothwendig, sondern nur ein Passiren durch den Knochenbrecher und Stampfwerke.

Beim Dämpfen geht eine chemische Veränderung der anorganischen und organischen Bestandtheile der Knochen vor sich. Die der ersteren ist nur unbedeutend und hat auf die Festigkeit der Knochen keinen Einfluß, hingegen wird durch die Verwandlung der zähen Knorpelsubstanz zu dem, besonders im getrockneten Zustande sehr spröden Leim das Mahlen ungemein erleichtert.

Das Dämpfen geschieht in einem aus starkem Eisenblech angefertigten Cylinder (Fig. 20), welcher an seiner oberen Fläche ein Rohr zum Dampfeinströmen und ein verschließbares Mannloch zum Einfüllen der Knochen, sowie einen Manometer und ein Sicherheitsventil trägt, an seinem tiefsten Punkte aber ein Rohr zum Ausströmen des Dampfes und Ablassen des Condensationswassers. In einiger Entfernung über demselben befindet sich ein falscher Boden, auf dem die Knochen ruhen, und in gleicher Höhe ein zweites Mannloch zum Ausziehen der gedämpften Knochen; durch einen kleinen Hahn kann man prüfen, in welcher Höhe sich das Condensationswasser angesammelt hat. Man läßt zunächst den Dampf in den mit Knochen gefüllten Dämpfer einströmen, bis das Manometer in diesem die gewünschte Spannung anzeigt, und regulirt dann den Dampfzutritt so, daß die Spannung constant bleibt. Je länger man dämpft und bei je höherer Spannung, desto

mehr löst sich von der Knorpelsubstanz auf und desto mehr Leim erhält man in dem Condensationswasser, so daß auf diese Weise der größte Theil des überhaupt in den Knochen enthaltenen gewonnen werden kann, allerdings zum Nachtheile der Qualität des Knochenmehles und des Spodiums, deren Werth von ihrem Stickstoffgehalt abhängig ist. Nach beendetem Dämpfen wird der Dampf abgesperrt und der in dem Dämpfer enthaltene durch das Sicherheitsventil herausgelassen. Wenn die Knochen den Dämpfer verlassen, sind sie weich und ziemlich biegsam; durch das Trocknen werden sie wieder hart. Im Sommer kann man dies durch die Luft vornehmen, gewöhnlich aber wendet man für diesen Zweck Darren an, ganz nach Art der Malzdarren, in denen das Feuer unter diesen durch gewölbte Züge circulirt. Man hat darauf zu achten, daß die Wasserdämpfe gut abziehen und die Knochen häufig gewendet werden und nicht anbrennen, da sie im trockenen Zustande leicht Feuer fangen.

Dem Trocknen folgt das Mahlen; vortheilhaft ist es, die Knochen bereits vor dem Dämpfen durch den Brecher gehen zu lassen, weil durch die Zerkleinerung die Fettgewinnung erleichtert wird; sonst muß eine solche dem Mahlen vorangehen, besonders wenn zu diesem Zwecke die gewöhnlichen Mahlgänge mit französischen Steinen benützt werden.

Auch Pochwerke leisten sehr gute Dienste, weil durch die Roste, auf welche die Stampfen niederfallen, die festeren, kernigeren Stücke hindurchgehen, die dann von dem feinen Mehle durch Siebwerke getrennt werden; sie geben das Material für die Spodiumgewinnung ab und stehen als solches höher im Preise.

Wendet man statt der horizontalen Mahlmühlen solche mit aufrecht stehenden Steinen, eiserne Kollergänge, an, so ist eine vorhergehende starke Zerkleinerung der Knochen nicht nothwendig; sie sind sehr bequem und verunreinigen das Mehl nicht durch Sand; man kann beliebig Alles auf feines Mehl durch sie vermahlen, indem der auf dem angehängten Schüttelsiebe zurückgebliebene Grus durch Elevatoren wieder auf den Kollergang aufgeschüttet wird oder man läßt diesen von gewöhnlichen Mahlgängen fein mahlen. Hinter den Kollersteinen müssen übrigens an eisernen Armen Schaufeln angebracht sein, um die zerdrückten Knochen aufzumischen.

Seit 1879 findet sich eine von der oben beschriebenen, gänzlich verschiedenen Art der Entfettung der Knochen in vielen Fabriken in Betrieb. Sie soll vorher bereits in Amerika bekannt gewesen sein, jedenfalls ist sie auf dem Continente zuerst durch F. Seltsam in Forchheim eingeführt worden. Nach dieser Methode werden die Knochen mit Benzin behandelt, welche das Fett auflösen; aus der Lösung wird das Benzin durch Erhitzen mit Dampf abgegetrieben und durch Condensation wieder gewonnen, während das Fett zurückbleibt. Dadurch bleiben die Knochen stickstoffreicher und fester, und werden circa 4% Fett mehr gewonnen, als bei der gewöhnlichen Art der Entfettung. Hingegen hat das Fett wegen des ihm anhaftenden Geruches einen geringeren Werth und ebenso besitzt der gewonnene Leim nicht denselben Handelswerth. Trotzdem ist sicher das Verfahren ein rentables, da der Mehrausbeute an Fett nur ein Benzinverlust von 0·5—1% gegenübersteht. Das ursprünglich Seltsam'sche Verfahren ist folgendes:

Der für 10 Atmosphären Spannung eingerichtete Apparat A (Fig. 21) wird mit Knochen gefüllt. Die Pumpe

B fördert dann aus dem Behälter C durch das Rohr n die erforderliche Menge des Lösungsmittels in das Gefäß A, welches in passender Weise erwärmt wird. Die entwickelten Dämpfe treiben zunächst die Luft aus und gehen mit dieser durch das Rohr e zum Kühler F, in welchem sich die Dämpfe verdichten und in den Behälter C zurückfließen. Ist sämmtliche Luft ausgetrieben, so wird der Hahn des Rohres e geschlossen und der Inhalt des Lösungsgefäßes A durch eine eingelegte Dampfheizung so stark erwärmt, daß

Fig. 21.

ein Druck von einigen Atmosphären entsteht. Man erhält diesen Druck so lange, bis das Fett völlig gelöst ist, öffnet dann den Hahn des Rohres h, so daß die Lösung in den mit Dampfheizung versehenen Apparat J gepreßt wird. Das Lösungsmittel geht in Dampfform durch das Rohr k zum Kühler F und fließt in den Behälter C zurück; das Fett verbleibt im Destillationsapparat. Sobald der Manometer des Apparates A keinen Druck mehr anzeigt, wird der Hahn im Rohre h wieder geschlossen und der Apparat A auf geeignete Weise weiter erhitzt, wodurch das den Knochen noch anhaftende Lösungsmittel durch den geöffneten Hahn des Rohres e entweicht und wieder gewonnen wird.

Während Seltsam die Entfettung unter Druck vornimmt, nimmt Th. Richters in Breslau zum Theil das Vacuum zu Hilfe. Er verwendet (Fig. 22) zwei aus starkem Blech hergestellte Gefäße A und B mit doppelten Böden, welche in einem weitem, oben offenen Gefäße C stehen und mit Vacuummeter L versehen sind. Die Gefäße A und B werden nun durch die verschließbare Oeffnung F mit Knochen gefüllt, welche auf die Siebböden K zu liegen kommen, dann schließt man alle Hähne bis auf a und e und setzt die Luftpumpe D in Gang.

Ist ein genügendes Vacuum in A entstanden, so läßt man Wasser aus dem Gefäß H durch Oeffnen des Hahnes m in den Raum R eintreten, schließt m und öffnet den Dampfhahn r. Der in den Zwischenraum O eintretende Dampf bringt das in R enthaltene Wasser zum Sieden und mit dem in A sich entwickelnden Wasserdampf wird die darin befindliche Luft mittelst der Luftpumpe D durch Hahn e entfernt. Dann setzt man die Luftpumpe außer Betrieb, schließt alle Hähne bis auf n, so daß das Lösungsmittel, Benzin, Schwefelkohlenstoff u. dgl. von G nach R übertritt. Der Hahn n wird zugedreht, das Benzin durch Einlassen von Wasserdampf in den Raum O verdunstet, der Wasserhahn f geöffnet, so daß kaltes Wasser in das Gefäß C tritt und sich der fetthaltige Benzin im Raum R verdichtet. Nachdem dann das Wasser aus C abgelassen ist, läßt man wieder Dampf in O eintreten; die so entwickelte Hitze verdunstet das Benzin, welches die Luftpumpe D mit Hilfe der geöffneten Hähne a und c nach B hinüberdrückt. B ist inzwischen in gleicher Weise, wie bei A angegeben, luftleer gemacht. Dort wiederholt sich derselbe Vorgang wie in A. Unterdessen wird durch die Oeffnung des Lufthahnes x das Vacuum in A aufgehoben und man

kann nun das abgeschiedene Fett durch den Hahn z ablassen. Die entfetteten Knochen werden durch F entfernt und frisches Material eingefüllt, so daß in A der Entfettungsproceß, wenn er in B beendigt ist, von neuem beginnen kann.

Fig. 22.

Auf diese Weise ist ein ununterbrochener Betrieb möglich und das Benzin u. dgl. wandert ohne Verluste von einem Gefäße in das andere. An Stelle der Hähne können auch entsprechende Ventile angebracht werden; ebenso läßt sich beim Verdunstungsproceß die künstliche Erhitzung durch Dampf entbehren, wenn man ein entsprechend großes Vacuum erzeugt, in welchem das Benzin u. dgl. schon

15*

bei der gewöhnlichen Lufttemperatur in Gasform verwandelt wird.

Nach einem weiteren Vorschlage desselben werden die zu entfettenden Knochen in ein dicht zu verschließendes Gefäß gebracht, worauf man dieses möglichst luftleer pumpt und nun Benzin eintreten läßt. Nun setzt man die Luftpumpe wieder in Gang, so, daß sich der Behälter mit den Dämpfen des Lösungsmittels füllt, läßt dann Luft zutreten, so daß sich die Dämpfe verflüssigen und das Fett auflösen. Die Fettlösung sammelt sich im unteren Raum des Gefäßes an, worauf das Lösungsmittel unter Anwendung des Vacuums wieder verdunstet und in geeigneter Weise im Kühler wieder verdichtet wird.

Von den äußerst zahlreichen sonstigen Apparaten zur Extraction der Knochen mittelst Benzin seien nur noch zwei erwähnt. Den von Josef Merz in Brünn construirten und sehr verbreiteten Apparat, der sich sehr gut bewährt hat, zeigt Fig. 23. In dem am Boden mit Dampfschlange F versehenen Gefäße M befindet sich der Behälter L, der durch Mannloch d mit dem zu extrahirenden Material beschickt wird. Aus dem mit dem Kühler R combinirten Reservoir V läßt man nun in L das Lösungsmittel einfließen, welches als Fettlösung durch das Heberrohr gg nach M gezogen wird, sobald sein Niveau die Höhe g überschreitet. In M dampft die Lösung ab, die Dämpfe gehen an den Wandungen des Behälters L aufwärts, erwärmen dessen Inhalt und gelangen in den Rückflußkühler N, wo sie condensirt werden. Die noch warme Flüssigkeit fällt nach L zurück, um, sobald die Höhe von g erreicht ist, wieder nach M überzutreten. Diesen automatisch sich vollziehenden Kreislauf unterbricht man erst dann, wenn eine bei h genommene Probe die Beendigung

der Extraction anzeigt. Das Kühlwasser von N wird abgestellt, die Dämpfe gelangen nach dem Kühler R, um sich als Flüssigkeit im Reservoir V anzusammeln. Der Extract wird durch u abgelassen und der Extractor L bei e entleert. Der Apparat ermöglicht nicht nur die oben beschriebene intermittirende, sondern auch eine continuirliche Extraction. In letzterem Falle wird nämlich der Ablauf der Fettlösung so regulirt, daß durch das verdampfte und regenerirte Lösungsmittel das Flüssigkeitsniveau in L constant erhalten bleibt.

Fig. 23.

In Fig. 24 ist der Extractionsapparat von Jos. Pallnberg in Mannheim abgebildet. Das Extractionsgefäß E ist ein aufrecht stehender Blechcylinder mit eingelegten Siebboden, unter welchem eine Heizschlange für directen Dampf angebracht ist. Er wird durch das obere Mannloch vollständig mit rohen Knochen gefüllt und das in einem cylindrischen, schmiedeeisernen Behälter befindliche Benzin mittelst Luftpumpen oder directem Dampf in denselben gedrückt und durch die Heizschlange erhitzt. Die entstehenden Dämpfe verdrängen die Luft aus den Poren der Knochen, sowie aus dem Gefäße selbst. Ist dies geschehen, so wird der Extractor vollständig geschlossen und das Benzin in demselben weiter so stark erhitzt, daß ein Druck von mehreren Atmosphären darin enthalten ist, welchen Druck man einige Zeit anhalten läßt, um das Fett durch die bis

in das Innerste eindringenden Benzindämpfe zu lösen, welches sich am Boden des Gefäßes ansammelt. Nach beendeter Entfettung läßt man die Flüssigkeit in den soge-

Fig. 24.

nannten Destillateur D abfließen. Dieser Apparat ist ein schmiedeisernes, cylindrisches Blechgefäß, besitzt am Boden ebenfalls eine Heizschlange, um das Benzin von dem Fette abzudestilliren. Die entstehenden Benzindämpfe strömen in den Condensator C, werden hier verdichtet und fließen durch die Woulf'sche Flasche W, sich hier nach dem speci-

fischen Gewichte vom Wasser abscheidend, in den Benzinbehälter zurück. Ist die Flüssigkeit vollständig aus dem Extractor heraus, so wird das Ventil im Abflußrohre geschlossen und mittelst directem Dampfe der Inhalt weiter erhitzt, wodurch das den Knochen anhaftende Benzin verdampft und ebenfalls im Condensator verdichtet wird. Von dem Inhalte des Destillateurs können von Zeit zu Zeit Proben entnommen werden, um zu untersuchen, ob das Fett benzinfrei ist. Nachdem dies constatirt, kann dasselbe in Fässer abgelassen werden. Die entfetteten Knochen werden durch das untere Mannloch aus dem Extractor entfernt.

Beiläufig sei erwähnt, daß man Knochen auch auf chemischem Wege in Pulver verwandeln kann, indem man sie mit Holzasche und gebranntem Kalk zusammen auf Haufen schüttet, mit Erde bedeckt und feucht hält. Sie zersetzen sich dann im Laufe von etwa sechs Wochen, so daß sie ein ziemlich feines und als Dünger wirksames Pulver bilden.

Fermentirtes Knochenmehl.

Mit diesem Namen bezeichnet man ein Knochenmehl, in welchem man den Proceß der Fäulniß, der sonst erst im Ackerboden vor sich geht, vor dem Ausstreuen künstlich eingeleitet hat. Man feuchtet es zu diesem Zwecke mit Mistjauche stark an und läßt es auf Haufen liegen. Nach wenigen Stunden tritt eine starke Gährung und Erwärmung ein, deren Beendigung man vor der Anwendung des Knochenmehles abwartet.

Da bei dieser Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen sich reichlich Ammoniakdämpfe entwickeln, so hat man für deren Absorption durch eine darüber gebreitete

hinreichend starke Erdschicht zu sorgen. Angeblich soll dadurch der phosphorsaure Kalk in lösliche Form übergeführt werden, nach den Untersuchungen Stohman's ist dies jedoch keineswegs der Fall. Man benützt übrigens diese Gährung, resp. die sich dabei entwickelnde Hitze auch, um die gedämpften Knochen ohne Anwendung von Wärme zu trocknen.

Die Zusammensetzung des Knochenmehles variirt nicht allein nach der Qualität der angewandten Knochen, sondern auch nach der Dauer und Intensität des Dämpfens; gutes Knochenmehl soll

4—4·8% Stickstoff und 19—21% Phosphorsäure

enthalten, doch ist dies nur bei Anwendung von besonders stickstoffreichen, schwammigen Knochen der Fall, während die festeren

2·5—3·5% Stickstoff und 24·5—26·5% Phosphorsäure

ergeben; im Allgemeinen kann man im Durchschnitt die Zusammensetzung des Knochenmehles annehmen mit 30—34% organischer Substanz, worin 2·5—4% Stickstoff, und 60—66% Asche, worin 20—24% Phosphorsäure. Da das Knochenmehl sehr fein gepulvert sein muß, indem von dem Grade seiner Vertheilung auch seine Wirkung abhängig ist, so zieht es, wie alle pulverförmigen Substanzen, Feuchtigkeit an und ist daher ein Wassergehalt von 4—7% normal.

Da man den Knochen durch fortgesetztes Dämpfen den größten Theil ihrer Knorpelsubstanz entziehen kann, so wird diese Thatsache in vielen Fabriken zur Gewinnung von Knochenleim verwendet; dadurch wird aber das resultirende Knochenmehl sehr stickstoffarm und man sucht daher diesem Mangel durch den Zusatz von stickstoffreicheren Sub-

stanzen abzuhelfen. Dazu gehört zunächst das Hornmehl, welches dem Knochenmehl noch am nächsten steht, nur daß es viel mehr organische Stoffe und weniger anorganische enthält; auch Blut- und Fleischmehl kann man für diesen Zweck noch gelten lassen, weil sie sich unter dem Einfluß der Fäulniß ebenso zersetzen wie der Knorpel, obwohl es doch nicht ganz gleichgiltig sein kann, ob sich die organischen Stoffe in so inniger Berührung befinden mit den anorganischen, wie dies bei den Knochen der Fall ist, oder nicht. Hingegen bietet der Zusatz von ammoniak- oder salpetersauren Salzen nur einen sehr schlechten Ersatz für den in der Form von Leim den Knochen entnommenen Stickstoff; denn diese Stoffe lösen sich sofort auf, ohne auf den phosphorsauren Kalk der Knochen eingewirkt zu haben. Es grenzt dieser Zusatz daher nahe an die Verfälschung des Knochenmehles, welche mitunter durch verschiedene Zusätze vorgenommen wird. Neben anorganischen Substanzen, wie Asche, Kalk, Gyps wird besonders das sogenannte vegetabilische Elfenbein oder die Steinnuß in Pulverform für diesen Zweck verwandt, weil es für das unbewaffnete Auge nicht zu erkennen ist; es besitzt nur einen sehr geringen Düngerwerth, weil es nur 0·96% Stickstoff und 2·44% Phosphorsäure enthält.

Zur Nachweisung von Steinnußabfällen bringt man die mit der Lupe ausgesuchten verdächtigen Stücke auf ein möglich blankes Platinblech, auf ein zweites zur Gegenprobe reines Knochenmehl von gleicher Feinheit. Nähert man ersteres Blech nun vorsichtig der Spitze einer Spiritusflamme, so fangen die Steinnußstückchen an zu kohlen und verbrennen bei weiterem Annähern plötzlich unter schnell wieder beendetem Erglühen, bei größeren Stückchen unter augenblicklicher Entflammung. Jedes einzelne Stückchen

hinterläßt nach kurzen Glühen eine weiße, beim Aufdrücken mit dem Finger sich weich anfühlende Asche, welche sich sofort und leicht breit drückt. Ferner zeigt sich um jedes eingeäscherte Stückchen in Folge der plötzlichen Verbrennung auf dem blanken Platinblech ein mattweißer ringförmiger Anflug, welcher um ein verbranntes Knochenstückchen nicht erscheint. Letztere Stückchen verbrennen auf dem Bleche weit langsamer, bleiben länger kohlig und hinterlassen ein hart sich anfühlendes, weißes Aschenstückchen, welches die ursprüngliche Form des Knochensplitters beibehält, während die Asche von Steinnuß nicht in der Form des Stückchens verbleibt, sondern bedeutend zusammensintert.

Aufgeschlossenes Knochenmehl.

Das Knochenmehl war das erste Phosphat, in Betreff dessen Liebig im Jahre 1840 den Vorschlag, es aufzuschließen, machte; seit dieser Zeit ist gerade dieses Präparat in den Hintergrund getreten, während die Methode selbst, wie wir gesehen haben, eine außerordentliche Verbreitung gefunden hat. Der Grund davon liegt darin daß man denselben Zweck, welchen man sonst durch Aufschließen erreichen will, bei dem Knochenmehl jetzt durch außerordentlich feine Mahlung erreicht, da der phosphorsaure Kalk in ihm in nicht schwer löslicher Form enthalten ist, so daß er im nicht aufgeschlossenen Zustande zwar von weniger intensiver, aber desto anhaltender Wirkung ist. Trotzdem werden noch ansehnliche Quantitäten Knochenmehl aufgeschlossen — eine Arbeit, die gewisse Kunstgriffe erfordert. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure wird nämlich die organische Substanz der Knochen in eine schmierige Masse verwandelt, was ein schlechtes Trocknen des Superphosphates zur Folge hat. Man kann

diesem Uebelstande durch einen Zusatz von Knochenkohle (resp. Abfall davon) abhelfen, weil dieses ansehnliche Mengen Feuchtigkeit zu absorbiren im Stande ist. Man verfährt dann so, daß man zuerst die gesammte Menge Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des in den Knochen vorhandenen kohlensauren Kalkes und phosphorsauren Kalkes nothwendig ist, deren Berechnung nach den ausführlichen Auseinandersetzungen bei Gelegenheit der Superphosphat-Fabrikation keine Schwierigkeiten haben kann, mit der Knochenkohle, welche man im Betrage von 15—20% des Knochenmehles anwendet, vermischt und dann erst das Knochenmehl hinzufügt.

Man erreicht dadurch eine vollständige Aufschließung der Knochenkohle, so daß ein etwa unaufgeschlossen bleibender Rest in der Form von Knochenmehl, also in leicht löslicher Form zurückbleibt. Man erhält auf diese Weise zwar ein trockenes, aber schwarz aussehendes Fabrikat, das nicht mit Unrecht mit argwöhnischen Augen angesehen wird, weil sich hinter diesem schwarzen Fabrikat ein wesentlich aus Knochenkohle mit stickstoffhaltigen Substanzen bereitetes Superphosphat verbergen kann. Ohne Zusatz von Knochenkohle erreicht man ein trockenes Knochensuperphosphat durch Trocknen mittelst Wärme, doch muß es in diesem Falle noch gemahlen werden, oder durch Anwendung einer zur vollständigen Aufschließung des Knochenmehles nicht hinreichenden Menge Schwefelsäure ($^2/_3$—$^3/_4$) derselben, oder durch einen geringen Zusatz von Chilisalpeter, der sich übrigens für derartige Zwecke auch bei der Fabrikation anderer Superphosphate empfiehlt; man wendet $1^1/_2$% davon an. Rümpler erklärt diese Wirkung des Chilisalpeters auf folgende Weise: Setzt man zu einer concentrirten Lösung von regelrecht bereitetem Superphosphat

nicht zu verdünnte Schwefelsäure, so wird sich Gyps ausscheiden, weil Schwefelsäure im Stande ist, das saure Kalkphosphat unter Bildung von freier Phosphorsäure zu zersetzen. Die Einwirkung der Salpeter- oder Salzsäure auf phosphorsauren Kalk geht aber nie weiter, als bis zur Erzeugung von saurem Phosphat; freie Phosphorsäure wird durch dieselben nicht erzeugt, diese aber ist es gerade, welche die Superphosphate naß und schmierig macht, ja oft bewirkt, daß sie an der Luft anstatt trockener nässer werden.

Es ist nun einleuchtend, daß bei Anwendung der gemischten Säuren ebenfalls keine Phosphorsäure frei werden kann. Denkt man sich z. B., es befände sich an irgend einer Stelle der Superphosphatmischung etwas überschüssige Säure, so wird dieselbe stets in Form von freier Salz- oder Salpetersäure vorhanden sein, wenn der Zusatz an diesen nicht zu unbedeutend oder der Schwefelsäureüberschuß zu groß war, denn freie Schwefelsäure würde dieselben aus ihrer Verbindung mit Kalk, unter Gypsbildung, stets wieder frei machen. Ein Superphosphat mag aber freie Salz- oder Salpetersäure enthalten, so viel es will, es wird nie dadurch naß oder schmierig werden.

Uebrigens pflegt man dem aufgeschlossenen Knochenmehl stets stickstoffhaltige Substanzen zuzusetzen, weil der ohnehin geringe Gehalt (3—4 Percent) an Stickstoff durch den Zusatz von Schwefelsäure noch mehr herabgedrückt wird. Man erreicht dies durch den Zusatz von der beim Dämpfen und Auskochen der Knochen erhaltenen Leimbrühe an Stelle von Wasser bei dem Aufschließen. Oder man löst Wolle, Leder, Horn, Fleisch und andere stickstoffhaltige Stoffe in der heißen Schwefelsäure auf, was leicht von Statten geht, und benützt diese Schwefelsäure-Auflösung

ebenso wie gewöhnliche Schwefelsäure zur Aufschließung. Man begießt zu diesem Zwecke die genannten Stoffe in einem Kessel von Blei, der mittelst eines doppelten Bodens oder einer bleiernen Dampfschlange geheizt wird, mit Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen, wodurch sie sich zu einer braunen Flüssigkeit auflösen. Es ist dies Verfahren praktischer, als wenn man diese stickstoffhaltigen Substanzen erst in Mehl verwandelt, weil man dabei das Dämpfen und Mahlen erspart, auch den gesammten Stickstoff gewinnt, während bei dem Mehle ein gewisser Theil in der Form von Brühe verloren geht. Speciell bei den Lederabfällen bietet es noch den weiteren Vortheil, daß die denselben beigemengten bedeutenden Mengen Sand ungelöst zurückbleiben und die ihrer Zersetzung im Ackerboden hinderliche Gerbsäure zerstört wird. Ebenso vortheilhaft ist diese Auflösung in Schwefelsäure für Fleisch und verdorbene Fettgriefen (vom Ausschmelzen des Talgs), weil sie in gleicher Weise, wie beim Leder die Gerbsäure, das Fett unschädlich machen.

Verwendet man stickstoffhaltige anorganische Salze zum Zwecke der Erhöhung des Stickstoffgehaltes, so kann man das schwefelsaure Ammoniak ebenfalls in der Schwefelsäure auflösen, der Chilisalpeter hingegen kann nur in trockenem Zustande dem fertigen Producte beigemischt werden, was am besten im Desintegrator geschieht, weil sonst eine Zersetzung desselben eintreten würde.

Hornmehl.

Die Hörner, Hufe und Klauen schließen sich in vieler Hinsicht den Knochen an; in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sie sich dadurch von ihnen, daß sie reicher an Stickstoff und ärmer an Phosphorsäure sind.

Man kann sie gleich diesen durch Dämpfen, darauf folgendes Trocknen und Mahlen in Mehl verwandeln; es erfordert diese Art der Verarbeitung allerdings mehr Arbeit und Heizmaterial, dafür liefert sie aber ein Mehl, welches im Boden leicht fault.

Dämpft man hingegen das Horn und die hierher gehörigen Substanzen nicht, sondern verwandelt sie durch Darren und Rösten in eine spröde Masse, welche sich leicht mahlen läßt, so sind allerdings die Herstellungskosten geringer, dagegen ist das Mehl für Wasser und Fäulniß nur schwer zugänglich; freilich hat dabei wenigstens der Fabrikant den Vortheil, daß er den gesammten Stickstoffgehalt gewinnt, da beim Dämpfen ein Theil desselben in die Brühe eingeht, welche 1—2 Prozent davon enthält.

Das Horn gelangt auch in der Form von Drehspänen, von ihrer Verarbeitung zu Drechslerwaaren herrührend, zur Verwendung. Da sie in dieser Form einen zu großen Raum in den Dämpfapparaten einnehmen, so ist es allerdings vortheilhafter, sie zu rösten und zu mahlen.

Bemerkenswerth ist, daß sich beim Dämpfen des Hornes übelriechende und die Augen angreifende Dämpfe entwickeln, welche zu einem öfteren Wechseln der Arbeiter zwingen.

Eine Analyse des Hornmehles von Hellriegel ergab:

Wasser	9·48	Prozent
Organische Stoffe	71·75	»
Phosphors. Kalk u. Magnesia	11·46	»
Kohlensauren Kalk . . .	1·37	»
Schwefelsauren Kalk . . .	0·66	»
Sand u. s. f.	5·28	»
	100·00	Prozent.
Stickstoff	13·07	»
Phosphorsäure	5·54	»

3. Fischguano.

Das Meer ist ein unerschöpfliches Reservoir für die sämmtlichen Nährstoffe der Pflanzen; was sich der Absorption durch die Ackererde entzieht, was von den Bergen herabgeschwemmt wird, was die Flüsse von den Abfällen der Städte und Fabriken aufnehmen, Alles fließt dem Meere zu, wo es zur Unterhaltung einer üppigen Pflanzen- und Thierwelt dient.

Wir hatten bereits oben Gelegenheit zu sehen, wie der Kalireichthum des Meeres zu Nutze gemacht wird; neueren Datums ist die Gewinnung von phosphorsäure- und stickstoffhältigen Düngemitteln aus dem Meere, durch Verarbeitung von Fischen. Es giebt eine große Anzahl von Gewerben, welchen die Fischerei als Grundlage dient, und in welchen nur der geringste Theil des Fanges zur wirklichen Verwendung gelangt. Trotz der Unmasse des auf diese Weise alljährlich entstehenden Abfalls und trotzdem wir in dem Guano ja eigentlich nichts Anderes besitzen als die Bestandtheile der Fische, welche durch die Verdauung der Vögel in einen leichter assimilirbaren Dünger übergegangen sind, datirt die fabriksmäßige Verwendung von Fischen zu Düngezwecken erst aus der neuesten Zeit, aus dem Anfang der Fünfziger-Jahre, wo Petlitt in England ein Patent auf die Verarbeitung von Häringen oder Breitlingen zu Guano nahm, während gleichzeitig Démolon in Frankreich die von der Zubereitung der Sardellen herrührenden Ueberreste zu gleichem Zwecke zu verwenden suchte. Letzterem ist auch die Verwerthung der vom Kabliaufang in Neufundland herrührenden Abfälle, welche im Jahre ungefähr 700.000 Tonnen betragen, zu danken.

Der Fischguano wird ganz nach Analogie des Knochenmehles bereitet, nämlich durch Dämpfen, nur sind durch die großen Mengen Wasser, welche das Fleisch der Fische besitzt, und durch ihr Fett einige Variationen nothwendig. Die Abfälle von der Stockfischbereitung werden an der Luft getrocknet, mittelst Maschinen zerrissen und dann gemahlen. In den neueren Fabriken werden die fettreichen Fische zuerst, um das Fett zu gewinnen und den größten Theil des Wassers zu entfernen, einem gesteigerten Drucke unter Spindel- oder hydraulischen Pressen ausgesetzt. Die so behandelten großen Fische, die vorher zertheilt wurden, oder die ganzen kleinen Fische kommen dann in die Entfetter, offene Kessel, in welchen sie zur vollständigen Gewinnung des Fettes mit Wasser gekocht werden, dann in die geschlossenen Dämpfer, wo sie zur Gewinnung des Leimes der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt werden. Verwendet man ganze Fische, so werden zum Dämpfen rotirende Apparate benützt, welche während der Dauer der Dampfeinwirkung sich drehen, um zu verhindern daß sich das Fleisch an den Wänden der Dämpfer festsetzt und sich so der Einwirkung des Dampfes entzieht.

Das Leimwasser wird durch am Boden der Dämpfer befindliche Hähne abgelassen und zu Leim verarbeitet. Die gedämpften Fische werden mittelst Pressen und Centrifugen entwässert, bevor sie gedarrt und gemahlen werden.

Die Fabrikation von Fischguano wird jetzt an vielen Orten betrieben; die größte Bedeutung besitzen die norwegischen Fabriken. Im Durchschnitt besitzt der Fischguano 7—9 Prozent Stickstoff und 12—16 Prozent Phosphorsäure; hingegen enthielt solcher aus Triest, wo die Abfälle von der Fabrikation der Sardinen in Oel verwerthet werden, 6·5 Prozent Stickstoff und 6·0 Prozent Phosphor-

säure, Heiden giebt folgende Analysen von norwegischem Fischguano:

Wasser	12·30	18·44	13·02	10·54	8·60
Organische Substanz	53·70	70·30	49·40	50·92	59·15
Stickstoffe in derselben	8·15	10·38	6·39	8·01	8·01
Phosphors. alkalische Erden	30·50	4·61	30·26	34·44	25·64

Der Fischguano hat mit den verschiedenen Guanos eigentlich nur den Namen gemein, denn der Stickstoff ist in ihm in wesentlich anderer, schwerer assimilirbarer Form vorhanden, ebenso wie in dem Knochenmehl. Von diesem unterscheidet er sich nur durch seinen größeren Gehalt an Stickstoff, welcher aus dem Fleische der Fische herrührt. Uebrigens wird in neuerer Zeit ein Düngestoff in den Handel gebracht, welcher ähnlich zusammengesetzt ist. Es ist dies das von der Fleischextract-Compagnie in Fray-Bentos fabricirte Fleisch-Düngemehl, welches aus den in zweckmäßiger Weise behandelten Knochen, Klauen, Sehnen und anderen Abfällen der für die Fleischextract-Fabrikation geschlachteten Rinder gewonnen wird, und von dem nur aus dem extrahirten Fleische hergestellten »Fleischfuttermehl«, das nur wenig Phosphorsäure, aber mehr Stickstoff enthält, wohl zu unterscheiden ist.

Nicht eigentlich ein Fischguano, aber doch diesem sehr nahestehend, ist der sogenannte Granatguano, welcher aus den gerösteten und gemahlenen Granaten (Garneelen), einer in unzähliger Menge vorkommenden kleinen Krebsart, in einer Fabrik an der Jahde gewonnen wird. Er enthält ungefähr 8·2 Prozent Stickstoff und 3·0 Prozent Phosphorsäure.

Untersuchung der hierhergehörigen Düngestoffe.

Die vorstehende Classe der Düngemittel umfaßt eigentlich die theuersten und ist daher vom Hause aus den Verfälschungen am meisten ausgesetzt.

Knochenmehl. Durch Trocknen von 4—5 Gramm bei 100 Grad bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt.

Durch Verbrennen von 1 Gramm mit Natronkalk und Titriren der vorgelegten titrirten Schwefelsäure (20 Kbcm.) bestimmt man den Stickstoffgehalt (siehe S. 95).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden 10 Gramm in einem Halbliterkolben mit 100 Kbcm. Wasser und 40 Kbcm. Salpetersäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, indem man das an den Wandungen des Kolbens haftende von Zeit zu Zeit abspült.

Man verdünnt mit Wasser, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf und schüttelt gut um. 100 Kbcm. der filtrirten Lösung werden in eine Maßflasche von 200 Kbcm. Inhalt abgemessen, mit Natronlauge vorsichtig versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, und hierauf tropfenweise Salpetersäure zugefügt, bis sich die Flüssigkeit wieder geklärt hat. Man fügt nun 50 Kbcm. Lösung von essigsaurem Natron zu, füllt auf 200 Kbcm. auf, verschließt mit einem Kork, schüttelt um und titrirt in 50 Kbcm. dieser Lösung die Phosphorsäure mit Uranlösung. Die verbrauchten Kubikcentimeter Uranlösung mit 2 dividirt geben den Phosphorsäuregehalt in Prozenten an. — Durch diese Bestimmung erfährt man allerdings den Phosphorsäuregehalt des Knochenmehls; indessen kann dieser ebenso gut von beigemengtem Phosphorit herstammen, und da man in dem Knochenmehle die Phosphorsäure deshalb höher bezahlt, weil sie in der ihm eigenthümlichen leicht löslichen

Form enthalten ist, so ist eine Prüfung nothwendig, um sich hierüber Gewißheit zu verschaffen. Man kann auf einen solchen Zusatz von Phosphorit schon daraus schließen, daß die zum Titriren der Phosphorsäure bereitete salpetersaure Lösung beim Zusatz des essigsauren Natrons sich trübt, in Folge der Ausscheidung von Eisen. Reines Knochenmehl besitzt nämlich nicht mehr wie 0·2 Prozent, während Phosphorite bekanntlich einen ziemlich hohen Eisengehalt stets aufweisen. Derselbe zeigt sich auch beim Veraschen des Knochenmehles; verascht man reines Knochenmehl, so ist der Rückstand rein weiß, bei Anwesenheit von Phosphorit ist die Asche röthlich. Der Verlust beim Glühen soll wenigstens 31 Prozent betragen und kann sich auf 40—50 Prozent steigern.

Ebenso wie im Knochenmehl ist der Gang der Analyse beim Fischguano und Fleischmehl. Beim aufgeschlossenen Knochenmehl ist der Stickstoff auf dieselbe Weise, wie beim nicht aufgeschlossenen zu bestimmen; ferner der Gehalt an löslicher und nicht löslicher Phosphorsäure. Ersterer wird so wie in den Superphosphaten durch Titriren bestimmt (S. 170), der letztere durch die Differenz zwischen der löslichen und gesammten Phosphorsäure; letztere wird so bestimmt, wie beim unaufgeschlossenen Knochenmehl.

Peru-Guano. Der Stickstoffgehalt wird durch Verbrennen von 0·7—0·8 Gramm mit Natronkalk und Vorlage von 20 Kbcm. titrirter Schwefelsäure bestimmt; nur hat man darauf zu achten, daß die Mischung der Substanz mit dem Natronkalk schnell geschieht, weil sonst leicht ein Verlust an Ammoniak eintritt, da der Stickstoff ohnehin zum Theil in der Form von flüchtigen Ammoniakverbindungen enthalten ist. Aus diesem Grunde kann man die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes durch bloßes

Trocknen bei 100 Grad nur annähernd vornehmen. Die Phosphorsäure wird auf dieselbe Weise wie im Knochenmehl bestimmt, indem man den Guano in Salpetersäure löst. Soll die Phosphorsäure nicht titrirt werden, so bestimmt man sie nach der Molybdänmethode.

Auch beim Guano kann man aus der Asche einen Schluß ziehen, ob er verfälscht ist oder nicht. Guter Guano soll beim Einäschern 30—33 Prozent einer weißen oder grauen Asche hinterlassen; eine gelbe oder rothe Färbung deutet auf Verfälschung mit Lehm, Ziegelmehl, Mergel oder Erde. Löst man die Asche in Salpetersäure, so soll nur eine schwache Entwickelung von Kohlensäure stattfinden und nicht mehr als 3 Prozent des Guanos sollen ungelöst bleiben. Beim Digeriren mit heißem Wasser soll guter Guano die Hälfte seines Gewichtes an das Wasser abgeben; die Lösung ist braungefärbt, bei geringeren Sorten hellgelb.

Die Analyse des aufgeschlossenen Guanos ist dieselbe wie die des aufgeschlossenen Knochenmehles.

Die menschlichen Excremente.

Die Verwerthung der menschlichen Excremente bildet eines der wichtigsten Probleme, welche die Technik zu lösen hat, eines der wichtigsten in nationalökonomischer und sanitärer Beziehung; in letzterer deshalb, weil die neueren Forschungen einen früher nicht gekannten Zusammenhang zwischen den menschlichen Auswurfsstoffen und Epidemien gezeigt haben, in ersterer, weil sie, sozusagen, das ideelle

Betriebscapital des Kreislaufes des Stoffes repräsentiren, das bei steter Verminderung, selbst wenn es noch so groß ist, auf nichts zusammenschrumpfen muß.

Betrachten wir nämlich den Lauf, welchen die den Boden abgerungenen Ernten nehmen, so finden wir, daß dieselben schließlich bis auf einen verhältnißmäßig kleinen Theil, der zu anderen Zwecken dient, zur menschlichen Nahrung verwandt werden, sei es direct als pflanzliches Nahrungsmittel, sei es indirect, nachdem es eine Concentration in der Form von Fleisch durch die pflanzenfressenden Thiere erfahren hat. Nur der geringste Theil der Nahrungsmittel jedoch wird zum Aufbau des menschlichen Körpers verwandt, selbst in den Jahren, wo das Wachsthum stattfindet; es findet nur eine gewisse Veränderung der organischen Bestandtheile der Nahrung vermöge des Stoffwechsels im Körper statt; die anorganischen Bestandtheile verlassen den Körper in derselben Menge, in welcher sie in ihn eingeführt wurden, und es dürfte sich daher bei rationeller Wirthschaft das ideelle Betriebscapital, von dem wir oben sprachen, lediglich um die in dem todten menschlichen Körper enthaltenen Stoffe vermindern. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Auf dem Lande und in den kleineren Städten werden allerdings die menschlichen Excremente dem Acker sofort zurückgegeben, in den größeren Städten stellen jedoch die Unmassen derselben und ihr starker Wassergehalt dieser Verwerthung unübersteigliche Hindernisse entgegen, die um so schwerer in's Gewicht fallen, als eine schnelle und gründliche Fortschaffung der Excremente schon durch die Rücksicht auf den Gesundheitszustand erfordert wird. Die nachfolgenden Zahlen werden zur Erörterung des eben Gesagten am besten dienen.

Als Durchschnittsziffer für die täglichen Ausleerungen eines Individuums werden 1333 Gramm angenommen, mithin im Jahre 486·54 Kilogr. oder 973·1 Pfund, in runder Summe also 1000 Pfund. In diesen sind ungefähr 57 Pfund organische Stoffe mit 10 Pfund Stickstoff, 2 Pfund Kali und etwas mehr Phosphorsäure enthalten. Nach einer Rechnung von Lawes beträgt der Durchschnitt der jährlichen Ausscheidungen eines Individuums 20·841 Kgr. Trockensubstanz, worin enthalten:

4·690 Kilogr. Mineralbestandtheile,
7·642 » Kohlenstoff,
3·601 » Stickstoff,
2·077 » Phosphate von der Zusammensetzung des neutralen phosphorsauren Kalkes.

Berechnet man den Stickstoff und die Phosphorsäure zu dem mittleren Marktwerthe von 2 Mark, resp. 0·60 Mark per Kilogr., so würde sich der Werth der Auswurfstoffe von 1 Million Menschen jährlich auf 7,800.000 Mark beziffern. Leider sind jedoch zur Gewinnung dieses Capitals bedeutende Unkosten nothwendig, da die werthvollen Stoffe dieser Excremente nur in großer Verdünnung vorhanden sind; es enthält nämlich der Harn, welcher die zehnfache Menge des Kothes ausmacht, circa 96 Prozent Wasser, der Koth 75 Prozent.

Demgemäß stellt sich die mittlere Zusammensetzung der Excremente auf:

Wasser	92·9	Prozent,
Organische Substanz . .	5·7	»
Stickstoff	1·06	»
Kali	0·22	»
Phosphorsäure	0·23	»
Asche	1·37	»

Ist diese Verdünnung bereits eine große, so wird sie in der Praxis noch um Vieles bedeutender, da noch andere Flüssigkeiten, die aus dem Haushalte stammenden Waschwässer u. dgl., den Excrementen beigemengt werden, und es enthalten daher die den Abtritten entnommenen Excremente:

Wasser	97·0	Prozent,
Organische Substanz	1·5	»
Stickstoff	0·35	»
Kali	0·20	»
Phosphorsäure . .	0·28	»
Asche	1·5	»

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die Nahrung von sehr großem Einflusse auf den Dungwerth der Excremente ist.

Je größer nun die Städte, desto schwieriger gestaltet sich die Bewältigung dieser großen Massen Flüssigkeit und gleichzeitig ihre directe Verwendung als Dünger, und dieser Umstand war es, welcher zu der Canalisation der Städte führte, bei welcher die ohnehin flüssigen Excremente durch die sämmtlichen Abfall- und Regenwässer noch eine weitere Verdünnung erfuhren und mittelst eines Systems von Röhren und Canälen aus der Stadt fortgeführt wurden. Es ist dies allerdings der bequemste Weg für die Städter, sich der lästigen Excremente zu entledigen; die Uebelstände, welche deren Anhäufung mit sich brachten, wurden jedoch nur an eine andere Stelle verlegt, denn die in den Canalwässern enthaltenen festen Stoffe lagerten sich, falls sie nicht bis an das Meer geführt wurden, an einer späteren Stelle des Flusses ab. Selbstverständlich gingen damit auch die sämmtlichen düngenden, in den Excrementen enthaltenen Stoffe verloren, bis man in neuerer Zeit mit der Canali-

sation die sogen. Berieselung verband. Bei diesem System werden die Canalwässer in bestimmtem Turnus auf in der Umgebung der Stadt befindliche Landstrecken geleitet, welche so gleichsam als Filter dienen und sich mit den düngenden Stoffen des Canalwassers beladen, welche ihnen wiederum durch Anbau gewisser Pflanzengattungen entzogen werden. Der Theorie nach wäre also durch die Berieselung die Frage nach der Verwerthung der Excremente u. s. f. gelöst, stellten sich nicht mitunter in der Praxis, namentlich in unserem Klima, gewisse Schwierigkeiten ein, z. B. die Berieselung während des Winters, die Sättigung der Rieselfelder mit organischen Substanzen u. dgl.

Es liegt außerdem die Möglichkeit vor, daß trotzdem das gewünschte Ziel nicht erreicht wird; nicht jede Stadt ist derartig gelegen, daß das zur Fortführung der in den Wassermassen suspendirten festen Stoffe nothwendige Gefälle vorhanden ist, und es kann nicht ausbleiben, daß diese sich absetzen und in Fäulniß übergehen; sind die sich dabei entwickelnden Gase auch nicht so übelriechend, wie die aus den Aborten, so sind sie doch nicht minder gefährlich und das Canalnetz kann vermöge seiner zahlreichen Oeffnungen selbst eher verderben-, als segenbringend werden; dasselbe kann durch ein Durchsickern der Canalwände eintreten und dadurch dieselben Gefahren herbeiführen wie die alten Senkgruben. Sie bestanden — und bestehen theilweise leider noch heute — darin, daß sich zahlreiche beständige Herde faulender Stoffe inmitten der menschlichen Wohnungen befanden, welche nicht allein die Luft verpesteten und vergifteten, sondern auch die Wände der Gruben wurden von diesen faulenden Stoffen durchdrungen, die auf diese Weise in das Wasser der benachbarten Brunnen drangen und die Ursache einer Reihe epidemischer Krank-

heiten wurden. Eine einmal ausgebrochene Cholera- oder Typhus-Epidemie findet auf diese Weise die weiteste Verbreitung und es ist ja bekannt, daß, wie zuerst Pettenkofer zeigte, zwischen dem Stande des Grundwassers und dem der Epidemien gewisse Beziehungen bestehen. Ueberdies ist das Reinigen solcher Senkgruben eine äußerst lästige und nicht ungefährliche Arbeit, wenn man auch gelernt hat, dies mittelst Pumpen (Luftpumpen) vorzunehmen und die dabei zu Tage kommenden übelriechenden Gase durch einen Ofen zu verbrennen. Nicht allein aus diesem Grunde, sondern auch, um die Excremente concentrirter und mit den aus den Haushaltungen abfallenden Wässern nicht verdünnt zu erhalten, wendet man bei dem, dem Canalisationssystem gegenüberstehenden, dem Abfuhrsystem, an Stelle der Senkgruben kleinere, leicht zu transportirende Gefäße, Fässer oder dgl. an, welche öfter ausgewechselt werden, bevor die Zersetzung der Fäcalien zu weit fortgeschritten ist, welche übrigens auch durch Zusatz von fäulnißhemmenden oder auf die Fäulnißproducte einwirkenden Mitteln unschädlich gemacht werden kann; zu diesen Mitteln gehören Säuren, besonders Schwefelsäure, Eisenvitriol, Carbolsäure. Eine weitere Verbesserung besteht darin, daß eine Trennung der frischen flüssigen von den festen Excrementen vorgenommen wird, da sich die letzteren wegen ihres geringeren Feuchtigkeitsgehaltes leichter verarbeiten lassen. Trotz alledem hat die Fabrikation von Poudrette, wie der aus den Excrementen angefertigte Dünger genannt wird, nur bescheidene Dimensionen angenommen; an diesbezüglichen Versuchen und Vorschlägen hat es nicht gefehlt.

Das einfachste Mittel wäre, die sämmtlichen Bestandtheile der Excremente durch Verdampfen des Wassers zu

gewinnen, wäre nicht dazu eine so große Menge Brennmaterial erforderlich.

In der Nähe von Paris geschieht die Verarbeitung in der Weise, daß man zunächst eine Trennung der festen von den flüssigen Bestandtheilen vornimmt, die ersteren unter Zusatz von Erde an der Luft trocknet und in den letzteren, welche also im Wesentlichen aus Harn bestehen, durch vorhergegangene Fäulniß die stickstoffhaltigen Bestandtheile in kohlensaures Ammoniak überführt und aus dieser ammoniakhaltigen Flüssigkeit durch Destillation mit Kalk nach Art des oben Seite 65 beschriebenen Verfahrens das Ammoniak abdestillirt und in schwefelsaures Salz verwandelt. Diese Methode der Verarbeitung leidet an dem Uebelstande, daß das Faulenlassen des Harnes eine ekelhafte Operation ist und daß die in dem Harn aufgelösten werthvolleren Bestandtheile, die phosphorsauren Salze, verloren gehen.

Leichter lassen sich günstige Resultate erzielen, wenn man die Excremente mit anderen Stoffen vermengt, welche entweder chemisch oder mechanisch wirken. In einer Wiener Fabrik wurden die Excremente mit Phosphaten (Knochenmehl oder Kohle), Gyps und Kalisalzen gemengt und je nach den Verhältnissen mehrere Sorten Dünger erhalten, von denen die gebräuchlichste enthält:

Wasser	19·02	Prozent,
Organische Substanz	22·96	»
Phosphorsäure	10·70	»
Kali	1·34	»
Sand	13·46	»
Kohlens. und schwefels. Kalk, Eisenoxyd u. s. f.	32·52	»
	100·00	Prozent.
Stickstoff darin	1·84	»

Man ersieht daraus, daß der Gehalt an wirklichen Nährstoffen darin ziemlich gering ist und das Product sich zu weiteren Transporten nicht eignet — ein Uebelstand, welcher der Poudrette im Allgemeinen anhaftet.

Aehnlich verfuhr eine Fabrik in Hannover; dort schied man gleich im Augenblick der Entleerung die flüssigen von den festen Excrementen durch eine einfache zweckmäßige Einrichtung am Sitze des Abortes. Die flüssigen wurden in einen besonderen Behälter gesammelt, die festen wurden in einem Kasten aufgefangen und sogleich desinficirt, indem sie auf eine Lage von Knochenkohle fielen. Alle diese Behälter wurden nach wenigen Tagen entleert und ihr Inhalt, ehe noch eine weitergreifende Zersetzung eingetreten war, in die außerhalb der Stadt gelegene Fabrik zur weiteren Verarbeitung geschafft. Die festen Theile wurden in großen hermetisch verschließbaren Behältern gesammelt, während der Harn in überwölbten Pfannen durch die verlorene Wärme einer Knochenbrennerei auf ein kleines Volumen verdampft wurde. Ehe man den Harn in die Pfanne fließen ließ, versetzte man ihn bis zur deutlich sauren Reaction mit Schwefelsäure, um alles Ammoniak zu binden und keinerlei Verlust zu erleiden. Nach genügender Concentration wurde der Harn mit den festen Excrementen vermischt. Zu der breiigen Masse fügte man Knochenmehl, Knochenkohle u. s. f., um sie so weit zu verdicken, daß sie sich in Ziegeln formen ließ. Die Ziegeln wurden anfangs in freier Luft, dann durch künstliche Wärme vollständig ausgetrocknet und schließlich zu Pulver gemahlen. (Stohmann.)

Obwohl dieses Verfahren Alles vereinigte, was man vom wissenschaftlichen und gesundheitspolizeilichen Standpunkte verlangen kann, ging die Fabrik ein — ein Schicksal, das sie mit vielen derartigen Fabriken theilt, so verschieden

auch die ihnen zu Grunde liegenden Methoden der Verarbeitung waren. Es sollen nur noch zwei angeführt werden, welche unter Umständen günstige Resultate liefern können. Das Mosselmann'sche Verfahren beruht auf der zuerst von Payen vorgeschlagenen Anwendung des Aetzkalkes. Auch hierbei findet eine Trennung der flüssigen von den festen Excrementen statt. Der gebrannte Kalk wird zuerst mit den flüssigen Bestandtheilen gelöscht, das erhaltene Kalkpulver in einer Schicht von 10—15 Ctm. Höhe auf ebenem Boden ausgebreitet, dann die Excremente darauf geschüttet und durch Umstechen mit einander gemischt. Der Kalk überzieht dabei die Excremente mit einer trockenen Kruste und macht sie dadurch geruchlos und transportabel. Zur Austrocknung eines Volumens Excremente ist ein gleich großes Volumen Kalkhydrat erforderlich und der erzeugte fertige Dünger wiegt fast genau ebensoviel als die frischen Excremente; demzufolge ist der Gehalt des fertigen Productes an Nährstoffen nicht größer als in den frischen, und die Transportfähigkeit eine geringe. Ein weiterer Uebelstand sind die großen Mengen Kalk, die nothwendig sind und welche ohne Weiteres eine Anwendung des Verfahrens für große Städte nicht gestatten würden, selbst wenn die starke Bereicherung des Bodens mit Kalk kein Hinderniß bilden würde.

Wesentlich verschieden von diesem Verfahren ist das der Firma Gifford & Comp. in England patentirte, welches ursprünglich zur Klärung der Canalisationswässer bestimmt, auf die Verarbeitung der Excremente übertragen und in Graz ausgeführt wurde. Es beruht auf der Anwendung von Thonerdephosphat, das auf der westindischen Insel Alta Vela in sehr bedeutenden Lagern vorkommt und 30—33 Prozent Phosphorsäure, an Thonerde und Eisen

gebunden, enthält. Dasselbe wird im feingemahlenen Zustande mit 60gradiger Schwefelsäure aufgeschlossen, die saure Lösung mit den Excrementen vermischt und dann Kalkmilch bis zur neutralen Reaction hinzugefügt. Die phosphorsaure Thonerde wird durch das kohlensaure Ammoniak der Excremente und den Kalk in sehr feiner Vertheilung zugleich mit den organischen Substanzen niedergeschlagen und hierdurch nicht allein eine Desinfection und Klärung der Excremente erzielt, sondern auch angeblich durch die Zwischenlagerung der verwesenen organischen Substanzen auch die Löslichkeit der Thonerdeverbindungen und dadurch deren Verdaulichkeit für die Pflanzen gesteigert. Die über dem Niederschlage sich ansammelnde Flüssigkeit läßt man fortfließen. Das im Principe gewiß recht empfehlenswerthe Verfahren brachte eine Reihe von Uebelständen mit sich, darunter besonders einen beim Trocknen des Niederschlages sich entwickelnden, Umgebung und Arbeiter belästigenden Geruch. Man arbeitete daher später viel mit aufgeschlossener Knochenkohle, welche den Vortheil darbietet, daß der Niederschlag viel weniger Wasser zurückhält, sich leichter absetzt und viel rascher trocknet.

Die Anwendung der künstlichen Düngemittel.

Es ist eine gerade nicht sehr erbauliche Thatsache, daß noch immer, trotz des ziemlichen Zeitraumes, der seit der Einführung der concentrirten Düngemittel vergangen ist, sich bestimmte Normen für deren Anwendung nicht aufstellen lassen. Man hat dies in verschiedenen Formen vergeblich versucht und hat damit der Sache mehr geschadet als genützt, so daß in Folge dessen ein gewisses Mißtrauen von mancher Seite noch nicht geschwunden ist. Von der Idee ausgehend, daß durch die Ernte beinahe jeder Pflanzengattung die Pflanzennährstoffe in verschiedenen Mischungsverhältnissen entzogen werden, hat man Specialdünger zusammengesetzt, Rüben-, Getreide-, Raps-Dünger u. s. f., welche für den Consumenten schon an und für sich den Nachtheil bieten, daß sie um theureren Preis verkauft werden, als sie von dem Consumenten selbst durch einfaches Zusammenmischen der einzelnen, sie zusammensetzenden concentrirten Dünger hergestellt werden können. Man hat ferner, im Verfolg der Thatsache, daß durch jede Ernte dem Boden eine gewisse Menge Nährstoffe entzogen werden, in dem einfachen Ersatz derselben durch concentrirte Düngemittel sein Heil gesucht und hat für diesen Zweck eigene Tabellen zur Berechnung der Bodenerschöpfung und des Bodenkraftersatzes angelegt, welche in der Hand des Laien diesen nur zu leicht dazu verleiten, die Stallmistdüngung ganz zu vernachlässigen, während diese in Folge ihrer physikalischen Wirkungen auf den Boden nie ganz zu er-

setzen ist und die concentrirten Dünger nur als Beidünger zu gelten haben. Davon jedoch abgesehen, sind die Fälle wohl nicht zu häufig, in denen die Mischungsverhältnisse der im Boden enthaltenen Bestandtheile die richtigen und normalen sind, sei es, daß dies von Haus aus der Fall ist oder daß dies erst durch Unregelmäßigkeiten in der Fruchtfolge hervorgebracht wurde. Bringt man nun die durch die Ernte entzogenen Aschenbestandtheile wieder in denselben Mischungsverhältnissen in den Boden, so behält dieser die ursprüngliche unrichtige Zusammensetzung, die man durch Hinweglassung des im Boden überschüssig vorhandenen Nährstoffes unter Ersparung von Kosten hätte verbessern können. Leider ist die chemische Analyse noch nicht so weit, daß sie uns darüber Auskunft verschaffen könnte, ob die Zusammensetzung in Bezug auf Nahrungsstoff für die Pflanze richtig und normal ist. Wohl können wir genau erfahren, wie viel von jedem einzelnen Stoffe im Boden enthalten ist; wenn wir aber weiter wissen wollen, wie viel von ihnen in der durch die Pflanzen assimilirbaren Form vorhanden ist, so läßt uns die Analyse vorläufig noch im Stich, und gerade diese letztere Frage ist von Wichtigkeit, wenn man die Fruchtbarkeit eines Bodens beurtheilen und erfahren will, welchen Nährstoff man in der Form concentrirten Düngers zusetzen soll. Dazu kommt nun noch das pecuniäre Moment. Die Anwendung des Düngers soll erfolgen, damit der Landwirth durch ihn in seinen gegenwärtigen Ernten einen Gewinn hat; die Ernte soll nach Anwendung des Düngers wenigstens doch um dessen Kosten größer sein, als auf ungedüngtem Boden, und keinem Landwirth wird einfallen, zu düngen, um dadurch für weit in der Ferne liegende Generationen einen Düngervorrath im Boden zu schaffen; es kann durch

die Anwendung von concentrirten Düngemitteln allerdings eine bessere Ernte erzielt werden, und trotzdem die Frage entstehen, ob es nicht rentabler gewesen wäre, eine geringere Ernte von einem ungedüngten Felde zu erhalten. Andererseits muß wieder darauf aufmerksam gemacht werden, daß sich ein außerordentlicher Erfolg oft in wenig sichtbarer Weise äußert; die absolute Menge einer Ernte braucht mitunter die einer solchen von ungedüngtem Boden kaum zu erreichen, dafür aber kann die Qualität eine bedeutend bessere sein, die allerdings häufig nicht dem Landwirth, sondern den Consumenten zugute kommt. Diese Erscheinung tritt gerade häufig bei jenen Pflanzen auf, bei welchen die Anwendung concentrirter Düngemittel fast stets von Vortheil ist, bei den Handelsgewächsen, wie Rüben, Hopfen, Lein, Raps, Tabak, Kartoffeln.

Es muß ferner darauf hingewiesen werden, daß, selbst wenn irgend eines der concentrirten Düngemittel sich als unbedingt nothwendig herausgestellt hat, die falsche Anwendung desselben jeden Nutzen vereiteln kann; man würde z. B. gar keinen Vortheil zu erwarten haben, wollte man Chilisalpeter im Herbst anwenden; die starke Winternässe würde ihn, für den der Boden gar kein Absorptionsvermögen besitzt, in den Untergrund führen. Wie überall, so kann auch bei den Düngemitteln ein Zuviel schädlich sein; man wird allerdings schon aus pecuniären Rücksichten kaum in die Versuchung kommen, auf ein Feld so viel Dünger zu verwenden, daß die Menge schädlich werden könnte, wohl aber kann aus Nachlässigkeit oder dgl. stellenweise dieser Fehler begangen werden; denn ebenso wie ein Feld durch Jauche verbrannt werden kann, so kann die Anhäufung von concentrirten Düngemitteln an einer Stelle die Saat schädigen, anstatt zu kräftigen.

Aus Allem ersieht man, daß die Anwendung der künstlichen Düngemittel einen hohen Grad alle Umstände in Erwägung ziehender Intelligenz erfordert. Feste Regeln darüber lassen sich nicht geben, der Landwirth muß seinen Acker genau kennen und praktische Versuche anstellen, das ist das beste Mittel, um aus der Anwendung concentrirter Düngemittel den möglichen sehr hohen Nutzen zu ziehen. Derartige Aenderungen in der Fruchtfolge, wie sie heute geschehen können, die Kräftigung schwacher Saaten durch Ueberdüngung, die quantitativ und qualitativ hohen Ernten von Handelsgewächsen sind erst durch die Einführung der künstlichen Düngemittel möglich geworden.

Zunächst ist bereits beim Handel eine gewisse Vorsicht zu beobachten, die im gleichen Interesse des Fabrikanten wie des Käufers liegt. Wie bei jedem anderen Product der chemischen Industrie, steht der Verkaufspreis der künstlichen Düngemittel im Verhältniß zu seinem Gehalt an wirksamen Bestandtheilen; sie werden sämmtlich unter der Garantie eines gewissen Gehaltes an solchen verkauft. Um diesen nun festzustellen, bedarf es eines guten Durchschnittsmusters, welches die ganze Menge der Waare im Kleinen darstellt, da zur Ausführung der Analyse nur wenige Gramm Substanz nothwendig sind. Ist das zu untersuchende Material grobstückig, wie Knochen, Gesteinssorten, Lederabfälle, so ist das Ziehen eines guten Durchschnittsmusters sehr schwierig; es muß dann eine größere Menge davon mittelst eines Mühlwerkes gemahlen werden, bevor man ein kleineres Muster nimmt. Die fertigen Düngeproducte sind jedoch in der Regel staubfein gemahlen, so daß es nur einer guten Durchmischung des von möglichst vielen Stellen der Partie genommenen Musters bedarf. Man bedient sich hierzu, um möglichst von allen Schichten

einen Durchschnitt zu erlangen, zweckmäßig des in Figur 25 abgebildeten einfachen Instrumentes, welches aus einem circa 60 Ctm. langen, schwachen, eisernen oder messingenen Rohre besteht, welches seiner ganzen Länge nach eine 1/2 Ctm. breite Nuthe besitzt und unten in eine Spitze, oben in eine Handhabe endet.

Fig. 25.

Mit diesem Instrumente sticht man in die gefüllten Säcke oder den Haufen, dreht es dann mittelst der Handhabe mehrmals um und zieht es, die Nuthe nach oben gekehrt, heraus; dadurch hat es sich mit dem zur Untersuchung kommenden Material gefüllt, welches durch Umdrehen des Probeziehers über einem Gefäß oder Papier aus der Nuthe herausfällt. Man kann auf diese Weise ohne bedeutende Verletzung der Säcke auch aus deren untersten Schichte ein Muster entnehmen und erhält so ein Durchschnittsmuster auch des ganzen Inhaltes der Säcke selbst. Hat man auf diese Weise 1—2 Kilo aus den verschiedenen Säcken herausgenommen, so vermischt man dieselben gut und nimmt dann mit einem Löffel von verschiedenen Theilen des kleinen Häufchens abermals Muster, welche wiederum unter einander gemengt und in einem mit einem Stöpsel versehenen Glase aufbewahrt werden, resp. von welchen Substanz zur Analyse genommen wird.

Vor dem Ausstreuen ist in der Regel eine Vermengung der Düngemittel mit dem mehrfachen Gewichte von feinkörniger Erde oder Sägespäne nothwendig. Es hat dies erstens den Zweck, eine gleichmäßige Vertheilung der ver-

hältnißmäßig doch geringen Menge Dünger über eine größere Fläche zu bewerkstelligen, zweitens aber auch die schädlichen Folgen, welche durch die stärkere Anhäufung des Düngemittels an einer Stelle entstehen könnten, zu verhindern. Insbesondere ist dieser letztere Punkt natürlich bei denjenigen Düngemitteln zu berücksichtigen, welche leicht löslich sind, wie die Superphosphate, Kalisalze u. s. f., während er bei den nur langsam wirkenden und schwerlöslichen, wie Knochenmehl u. s. f. weniger in's Gewicht fällt.

Nach dem Ausstreuen ist auf eine möglichst innige Mischung mit den Bodenbestandtheilen zu achten; bei dem Umstande, daß die Nährstoffe zum größten Theile eine sofortige Absorption erfahren, genügt ein bloßes Aufstreuen keineswegs, weil so gleichsam nur die oberste Schicht der Ackerkrume gedüngt würde, sondern es muß ein Unterarbeiten entweder mittelst einer scharfen Egge oder eines leichten Pfluges stattfinden. Verwendet man das Düngemittel als Kopfdüngung bei bereits aufgegangenen schwachen Saaten, so fällt dies natürlich fort, dafür hat man aber mehr Aufmerksamkeit dem Mischen mit Erde zu schenken, da man für diesen Zweck nur leicht lösliche Düngemittel anwendet.

Zu den einzelnen Düngerarten übergehend, sind die kalihaltigen Düngemittel insbesondere für die Futterkräuter, wie Klee, Luzerne, Esparsette u. s. f., außerdem bei den dem Boden viel Kali entziehenden Gewächsen, Zucker- und Mohrrüben, Cichorie, Wein, Tabak zu empfehlen. Am besten ist es, insbesondere die niedrigprozentigen Kalipräparate im Herbst aufzubringen; man läuft bei dem starken Absorptionsvermögen des Bodens für Kali keine Gefahr, daß dieses in den Untergrund gespült wird, vielmehr ge-

schieht dies nur mit dem Chlornatrium, welches auf diese Weise zur Aufschließung des Untergrundes beiträgt. Welche Form von Kalisalzen man aus der großen Anzahl wählen soll, ist von vielen, zum Theil localen Umständen abhängig. Es ist kein Zweifel darüber, daß das schwefelsaure Kali die beste Form darstellt, aber es ist zugleich die theuerste. Das sogenannte »rohe schwefelsaure Kali« oder präparirter Kainit enthält das Kali nur zum geringsten Theile als schwefelsaures, zum größten ist es als Chlorkalium vorhanden, das in Folge des gleichzeitigen Gehaltes an schwefelsaurer Magnesia nur als solches berechnet wird. Ob der echte Kainit, das Naturproduct, das Kali als schwefelsaires Kali oder als Chlorkalium enthält, ist noch strittig, wahrscheinlich ist ersteres der Fall; beide Präparate haben jedoch den Nachtheil, daß sie nur circa 20 Prozent Kalisalze enthalten und der Rest aus Verbindungen, von denen nur eine, die schwefelsaure Magnesia, allenfalls dem Boden nützlich ist, besteht. Die großen Mengen Chlorverbindungen, die man mit diesen Präparaten in den Boden bringt, sind diesem nur in den seltensten Fällen zuträglich, und so bleibt ihnen nur der Vorzug der Billigkeit, indem in ihnen das Kali nur zwei Drittel von dem kostet was es in der Form von Chlorkalium von 80 Prozent kosten würde. Dieser Vorzug beschränkt sich jedoch nur auf geringe Entfernungen von Staßfurt; sobald diese etwas größer werden, gleicht sich der Kostenpreis nicht allein aus, in Folge des vielfach größeren Gewichtes des Kainits, sondern kann sogar noch zu Ungunsten des Kainits sich gestalten. Nach den heutigen Preisen kostet nämlich Kainit mit circa 20 Prozent Chlorkalinm ab Staßfurt 1 Mark, während fünffach concentrirtes Kalisalz per 80 Prozent 6 Mark kostet; in der Form von Kainit würden sie nur 4 × 1 = 4 Mark kosten.

Beträgt jedoch die Fracht nach einem Orte z. B. 0·8 Mark, so ist es schon vortheilhafter, Chlorkalium zu beziehen, denn dieses würde dann 6 + 0·8 = 6·8 Mark kosten, die gleichwerthige Menge Kainit hingegen auf 4 (1 + 0·8) = 7·2 Mark sich stellen. Das Chlorkalium ist demnach gewöhnlich auch vom kaufmännischen Standpunkte aus den niedrigprozentigen Düngesalzen vorzuziehen, hinter dem schwefelsauren Kali steht es jedoch deshalb zurück, weil es im Boden nicht wie dieses unlöslichen schwefelsauren Kalk (Gyps) bildet, sondern leicht lösliches Chlorcalcium, welches für die Vegetation von Nachtheil ist, überdies aber leicht ausgewaschen wird und so den Boden seines Kalkgehaltes beraubt. Kainit, echter und präparirter, eignen sich sehr gut zur Compostbereitung, insbesondere wegen ihres Gehaltes an Magnesiasalzen zum Einstreuen in Ställe, indem diese letzteren das Ammoniak als Ammoniakmagnesiasalze binden. Durch das Aufbringen eines derartigen mit Kalisalzen behandelten Stallmistes bewirkt man auch eine gleichmäßige Vertheilung der Kalisalze selbst im Boden.

Was die Stärke der Düngung anbelangt, so erhält man einen Anhaltspunkt an den in den Ernten entzogenen Kalimengen. Man wird von den geringeren Sorten, dem natürlichen und künstlichen Kainit, 400 bis höchstens 800 Kilo per Hektar anwenden, von den höherprozentigen Salzen eine entsprechend geringere Menge.

Die nur Phosphorsäure enthaltenden Düngemittel finden im rohen Zustande keine Verwendung, weil sie, wie oben auseinandergesetzt, sich nur äußerst schwer lösen. Eine Ausnahme hiervon macht nur der Leimkalk, welcher den phosphorsauren Kalk in der Form darstellt, wie er dann in dem Acker sich aus den Superphosphaten bildet. Die unter diesen zu treffende Auswahl hängt lediglich von

localen Verhältnissen, den Kosten für Fracht u. s. f. ab; es ist für den Boden ganz gleich, ob ihm die Phosphorsäure als Guano- oder Phosphorit-Superphosphat dargeboten wird; der Landwirth hingegen hat sich die Frage vorzulegen, in welchem Phosphat ihm die Phosphorsäure am billigsten zu stehen kommt, ob in dem billigeren, aber niedrigprozentigen Superphosphat aus Phosphorit, oder in dem theuren, aber hochprozentigen Guano-Superphosphat. Die Frachtverhältnisse geben dabei den Ausschlag; nur ist bei der Anwendung von Phosphorit-Superphosphat das allmähliche Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in Betracht und Rechnung zu ziehen. Ihre Anwendung empfiehlt sich besonders bei Raps und Rüben (bei letzteren in Verbindung mit Kali), bei Körnerfrüchten. Bei letzteren verhindert man durch ihren Zusatz das Lagern von Getreide. Man wendet je nach dem Gehalt 200—400 Kilo per Hektar an, am besten unmittelbar vor der Saat; doch kann man auch als Kopfdüngung Superphosphat benützen, hat aber in jedem Falle für gute Vermengung mit dem mehrfachen Gewicht Erde zu sorgen. Da in den Superphosphaten die Phosphorsäure in leicht assimilirbarer Form vorhanden ist, so erfolgt die vollständige Ausnützung sehr rasch in ein bis zwei Jahren.

Bei der Anwendung der stickstoffreichen Düngemittel ist aus mehreren Gründen Vorsicht geboten. Sie sollten allein ohne andere concentrirte Dünger gar nicht angewandt werden, weil sie eine erhöhte Thätigkeit der Pflanze verursachen und diese zur stärkeren Aufnahme von anorganischer Nahrung veranlassen; sie bewirken also trotz der anfänglichen glänzenden Resultate eine raschere Ausnützung und Verarmung des Bodens und man hat sie nicht mit Unrecht mit einer Peitsche verglichen. Es besitzt ferner, wie

schon mehrfach erwähnt wurde, der Boden für salpetersaure Salze kein Absorptionsvermögen und dieselben können daher auf feuchten Aeckern und bei starkem Regen leicht durchsinken, ohne von den Pflanzen aufgenommen worden zu sein; deshalb verwendet man Chilisalpeter sehr gerne als Kopfdüngung. Etwas besser steht die Sache mit den Ammoniaksalzen; für diese ist schon mehr Absorptionsvermögen vorhanden; sie halten sich länger im Boden, weil sie mit den kieselsauren Salzen unlösliche Verbindungen eingehen; da sie sich aber im Boden ziemlich schnell zu salpetersauren Salzen verwandeln, besonders im kalkhaltigen, so ist auch hier die Gefahr eines Ausgewaschenwerdens vorhanden. Beide Düngemittel wirken ziemlich kräftig und schnell (100—150 Kilo per Hektar genügen) und unterscheiden sich hierdurch wesentlich von der dritten Classe der stickstoffhaltigen Dünger, den aus thierischen Abfällen bereiteten. Bei diesen dauert es eine ziemliche Zeit, ehe ihr Stickstoff in lösliche Formen übergegangen ist; ihre Wirkung ist deshalb nicht rasch, dafür aber von längerer Dauer. Aus diesem Grunde kann man auch, und ist dies sogar eher geboten, diese Sorte Dünger schon im Herbste aufbringen, damit die junge Pflanze im Frühjahre bereits eine gewisse Quantität assimilirbaren Stickstoffs vorfindet.

Die beiden noch übrigen Düngemittel, der Guano und das Knochenmehl, nehmen unter den Düngemitteln die höchste Stellung ein, nicht allein wegen der Höhe ihres Preises und Gehaltes, sondern wegen ihrer, durch andere Stoffe nicht erreichbaren Resultate.

Es kann gleichgiltig sein, ob man anstatt mit Knochenkohle-Superphosphat mit Phosphorit-Superphosphat, anstatt mit Staßfurter Salz mit Holzasche düngt, die Wirkung der in Rede stehenden Düngemittel läßt sich jedoch nicht durch

Anwendung einer gleichen Menge Stickstoff und Phosphorsäure in anderer Form erreichen. Das Knochenmehl besitzt die angenehme Eigenschaft, daß sein Stickstoff und seine Phosphorsäure allmählich zur Geltung kommen; auf welche Weise wurde schon oben auseinandergesetzt. Dabei besitzt der auf diese Weise löslich gemachte phosphorsaure Kalk die Eigenthümlichkeit, daß er in Lösung bleibt und daher auch in den Untergrunddünger kommt, ohne daß dabei wegen des dazu nothwendigen längeren Zeitraumes die Gefahr vorläge, daß er nutzlos versinkt; dem Landwirth aber ist hierin ein Mittel geboten, eventuell auch den erschöpften Untergrund mit frischer Phosphorsäure zu versehen. Eine ebenso angenehme Eigenschaft ist die, daß sowohl Stickstoff als Phosphorsäure allmählich zur Wirkung kommen, die deshalb zwei bis drei Jahre anhält.

Die Menge der Düngung variirt zwischen 200 und 400 Kilo.

Dasselbe ist mit dem Guano der Fall; Stickstoff und Phosphorsäure sind in ihm in so eigenthümlicher Combination vorhanden, daß der eine Bestandtheil durch den anderen zur Wirksamkeit gelangt, und deshalb läßt sich der Guano nicht durch Gemenge von stickstoffhaltigen und phosphorsäurehaltigen Düngemitteln ersetzen. Er ist eines der concentrirtesten Düngemittel und bedarf daher besonders der für diese nothwendigen Vorsichtsmaßregeln. Seinen leicht löslichen Stickstoffverbindungen verdankt er dieselbe Eigenschaft, wie sie die anderen löslichen stickstoffhaltigen Düngemittel besitzen, und so lassen sich einem an Nährstoffen armen Boden durch die Anwendung von Guano einige Jahre hindurch noch größere Erträge abzwingen. Beachtenswerth ist der Mangel an Kalisalzen in ihm, weshalb solche, um eine vollständige Düngung mit ihm zu

erzielen, zuzusetzen sind. Der Fischguano steht an Güte dem Peru-Guano nach; er nähert sich mehr dem Knochenmehl, enthält auch verhältnißmäßig mehr Stickstoff als Phosphorsäure.

Der verschiedene Werth, den die drei Pflanzennährstoffe, Kali, Phosphorsäure, Stickstoff in den verschiedenen Düngemitteln besitzen, drückt sich auch im Marktpreise aus:

Wolff giebt folgende Taxe an, welche bei den heutigen größtentheils sehr geänderten Preisen nur zum Vergleich der einzelnen Kunstdünger dienen kann, also nur relativ, aber nicht absolut richtig ist.

Stickstoff in der Form von Ammoniak und Salpetersäure oder in leicht löslichen und leicht zersetzbaren organischen Verbindungen, wie in trockenem und gepulvertem Blut, Fleischmehl, Peru-Guano und in dem rohen Urat per Kilo 1 fl. 10 kr. = 2 Mark.

Stickstoff in staubfeinem, gedämpftem Knochenmehl, Fischguano, in der Poudrette und allen besten Sorten von Kunstguano per Kilo 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

Stickstoff in griesartigem oder feinsplitterigem gesiebten Knochenmehl, Hornmehl und Wollstaub per Kilo 85 kr. = 1 M. 45 Pf.

Stickstoff in der Form grober Knochensplitter und Graupen, in Hornspänen, wollenen Lumpen, im rohen Menschenkoth und Harn, Stalldünger, in den rohen Leimkuchen (Leimkäse), Gerberei- und sonstigen unverarbeiteten Fabriksabfällen per Kilo 60 kr. = 1 Mark.

Phosphorsäure in Wasser löslich, wie in den Superphosphaten per Kilo 45 kr. = 75 Pfennig.

Phosphorsäure im Peru-Guano und Urat 35 kr. = 60 Pfennig.

Phosphorsäure in gedämpftem staubfeinen Knochenmehl, Fischguano, in der Poudrette und im präcipitirten phosphorsauren Kalk 30 kr. = 50 Pfennig.

Phosphorsäure im Baker-Guano und in der Holzasche 26 kr. = 45 Pfennig.

Phosphorsäure im griesartigen oder feinsplitterigen Knochenmehl, in Knochenkohle und Knochenasche 25 kr. = 40 Pfennig.

Phosphorsäure in groben Knochensplittern, im rohen Menschenkoth und Harn, Stalldünger, Apatit- und Phosphoritpulver und in allerlei unverarbeiteten Fabriksabfällen 20 kr. = 35 Pfennig.

Kalium in der Form von reinem schwefelsauren Kali 29 kr. = 50 Pfennig per Kilo, in der Form von Chlorkalium 17 kr. = 30 Pfennig, in der Form von Kainit 12 kr. = 20 Pfennig.

Tabelle

über die mittlere Menge des Wassers, des Stickstoffes, der Gesammtasche und der wichtigeren Aschenbestandtheile in 1000 Theilen der frischen oder lufttrockenen Substanz. Von Wolff.

Ernteproducte und allerlei Fabriksabfälle.

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure
I. Heu.										
Wiesenheu	144	14·2	51·5	13·2	2·3	8·6	3·3	4·1	2·4	13·9
Raigras	143	20·4	58·2	20·2	2·0	4·3	1·3	6·2	2·3	18·5
Timotheegras . .	143	18·3	62·1	20·4	1·5	4·5	1·9	7·2	1·8	22·1
Moharheu	160	14·3	58·4	21·2	1·2	6·1	5·4	3·4	2·1	16·3
Rothklee	167	21·3	56·9	18·3	1·2	20·0	6·1	5·6	1·7	1·4
Rothklee, reif . . .	167	12·5	44·0	19 8	1·4	15·6	6·8	4·3	1·3	3·0
Weißklee	167	23·8	59·8	10·1	4·5	19·3	6·0	8·4	4·9	2·5
Bastardklee	167	24·5	39·7	11·0	1·2	13·5	5·0	4·0	1·6	1·6
Incarnatklee . . .	167	21·5	50·7	11·7	4·3	16·0	3·1	3·6	1·3	8·2
Luzerne	167	23·0	62·1	15·3	1·3	26·2	3·3	5·5	3·7	3·8
Esparsette	167	21·3	45·8	13·0	1·5	16·8	3·0	4·6	1·4	3·7
Mundklee	167	18·4	55·7	11·9	1·3	32·6	2·1	4·3	1·0	1·5
Grünwicken	167	22·7	83·7	28·3	5·6	22·8	5·4	10·7	2·8	4·9
Grünerbsen	168	23·4	62·4	23·3	2 3	15·0	6·3	6·8	5·1	0·9
Ackerspörgel	160	17·0	56·8	29·9	4·6	19·9	6·9	8·4	2·0	0·8
II. Grünfutter.										
Wiesengras, Blüthen	700	5·0	18·1	4·6	0·8	3·0	1·1	1·5	0·8	4·9
Junges Gras . . .	800	5·6	20·7	11·6	0·4	2·2	0·6	2·2	0·8	2·1
Raigras	700	5·7	20·4	7·2	0·7	1·5	0·4	2·2	0·8	6·5
Timotheegras . . .	700	5·4	21·6	7·4	0·5	1·6	0·7	2·5	0·6	7·7
Futterroggen . . .	700	4·3	16·3	6·3	0·1	1·2	0·5	2·4	0·2	7·2
Grünhafer	750	4·8	18·8	7·5	0 6	1·2	0·6	1·7	0·6	5·7
Grünmais	800	3·2	12·0	4·3	0·5	1·6	1·4	1·3	0·6	1·7
Sorgho	800	3·7	13·0	3·6	1·8	1·2	0 5	0·8	0·4	3·7
Mohar	800	3·4	13·9	5·0	0·3	1·4	1·3	0·8	0·5	3·9
Rothklee, Blüthe	800	5·3	13·7	4·4	0·3	4·8	1·5	1·4	0·4	0·3
» vor der »	840	5·0	14·5	5·3	0·3	4·2	1·5	1·7	0·3	0·4
Weißklee	810	5·0	13·6	2·3	1·0	4·4	1·4	1·9	1·1	0·6

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure
Bastardklee	815	5·0	8·8	2·4	0·3	3·0	1·1	0·9	0·4	0·4
Incarnatklee . . .	800	5·1	12·2	2·8	1·0	3·8	0·7	0·9	0·3	2·0
Luzerne	750	7·2	18·7	4·6	0·4	7·9	1·0	1·6	1·1	1·1
Esparsette	780	5·1	12·1	3·4	0·4	4·4	0·8	1·2	0·4	1·0
Mundklee	780	3·2	14·7	3·2	0·3	8·6	0·6	1·1	0·3	0·4
Grünwicken	820	4·8	18·1	6·1	1·2	4·9	1·2	2·3	0·6	1·1
Grünerbsen	815	5.0	13·9	5·1	0·5	3·5	1·4	1·5	1·1	0·2
Grünraps	850	5·1	12·2	4·0	0·4	2·7	0·5	1·4	1·7	0·6
Ackerspörgel	820	3·7	12·2	4·3	1·0	2·3	1·5	1·8	0·4	0·2
III. Wurzelgewächse.										
Kartoffel	750	3·2	9·4	5·7	0·2	0·2	0·4	1·6	0·6	0·2
Topinambur . . .	800	3·2	9·8	4·7	1·0	0·3	0·3	1·4	0·5	1·0
Futterrunkel . . .	883	1·8	7·5	4·1	1·2	0·3	0·3	0·6	0·2	0·2
Zuckerrübe	816	1·6	7·1	3·9	0·7	0·4	0.5	0·8	0·3	0·1
Turnips	909	1·8	7·3	3·3	0·7	0·8	0·3	0·9	0·8	0·1
Möhre	866	2·1	7·8	2·8	1·7	0·9	0·4	1·0	0·5	0·2
Erdkohlrabi	840	2·5	11·6	4·7	1·2	1·3	0·3	1·7	1·5	0·1
Cichorie	800	2·5	6·7	2·6	1·1	0·5	0·3	0·8	0·5	0·3
Zuckerrübenköpfe . .	840	2·0	9·6	2·8	2·3	0·9	1·1	1·2	0·7	0·2
IV. Blätter u. Kraut der Wurzelgewächse.										
Kartoffel, sehr reif .	770	4·9	19·7	4·3	0·4	6·4	3·3	1·6	1·3	0·9
Kartoffel, unreif . .	825	6·3	16·5	4·4	0·3	5·1	2·4	1·2	0·8	1·2
Topinambur . . .	800	4·5	14·5	3·1	0·2	5·0	1·3	0·7	0·2	3·6
Futterrunkel . . .	907	3·0	14·1	4·1	2·9	1·6	1·3	0·8	0·8	0·5
Zuckerrübe	897	3·0	18·1	6·5	2·7	2·7	2·7	1·3	0·9	0·7
Turnips	898	3·0	11·9	2·8	1·1	3·9	0·5	0·9	1·1	0·5
Möhre	808	5·1	16·0	2·9	5·2	8·5	0·9	1·2	2·0	2·9
Cichorie	850	3·5	16·5	4·3	2·9	3·2	0·4	1·0	1·4	0·6
Erdkohlrabi	850	3·5	25·3	3·7	1·0	8·4	1·0	2·0	3·0	2·6
Weißkraut	885	2·4	16·0	6·3	0·9	3·1	0·6	1·4	2·4	0·2
Krautstrunk	820	1·8	11·6	5·1	0·6	1·3	0·5	2·4	0·9	0·2
V. Fabriks-Producte und Abfälle.										
Weizenkleie	135	22·4	53·5	14·3	0·2	1·7	8·8	27·3	0·1	0·5
Roggenkleie	131	23·2	71·4	19·4	1·0	2·5	11·3	34·3	—	1·4

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure
Gerstenkleie	140	—	48·4	8·1	0·7	1·8	3·0	8·9	0·9	23·6
Haferschalen . . .	140	—	34·7	4·9	0·3	1·4	1·0	1·6	1·3	23·3
Erbsenkleie	140	—	22·7	10·3	0·2	4·1	2·2	3·1	0·9	0·9
Buchweizenkleie . .	140	27·2	34·6	11·2	0·7	3·4	4·6	12·5	1·0	0·7
Weizen-Feinmehl .	136	18·9	7·2	2·6	0·1	0·2	0·4	3·7	—	—
Roggenmehl . . .	142	16·8	16·9	6·5	0·3	0·2	1·4	8·5	—	—
Gerstenmehl . . .	140	16·0	20·0	5·8	0·5	0·6	2·7	9·5	0·6	—
Maismehl	140	16·0	5·9	1·7	0·2	0·4	0·9	2·6	—	—
Grünmalz	475	10·4	14·6	2·5	—	0·5	1·2	5·3	—	4·8
Darrmalz	80	14·1	26·6	4·6	—	1·0	2·2	9·7	—	8·8
Biertreber	768	7·8	11·7	0·5	0·1	1·3	1·0	4·1	—	4·6
Bier	900	—	6·2	2·1	0·6	0·2	0·4	2·0	0·2	0·6
Malzkeime	92	38·4	66·7	20·6	1·2	1·9	1·8	18·0	2·9	14·7
Kartoffelfaser . . .	750	—	1·8	0·3	—	0·9	0·1	0·4	—	0·1
Kartoffelschlempe .	947	1·6	5·0	2·2	0·4	0·3	0·4	1·0	0·4	0·2
Rübenpreßlinge . .	692	2·9	11·4	3·9	0·9	2·6	0·7	1·1	0·4	0·9
Diffusionsrückstände	948	0·5	3·3	0·3	0·1	1·1	0·2	0·2	0·1	0·7
Rübenmelasse . . .	175	12·8	82·3	57·5	10·0	4·7	0·3	0·5	1·7	0·3
Melasseschlempe . .	907	1·9	14·0	11·0	1·5	0·2	—	0·1	0·2	—
Rapskuchen	150	45·3	54·6	12·4	1·8	6·8	7·0	19·2	3·2	2·8
Leinkuchen	130	45·3	50·8	12·4	0·7	4·3	8·1	16·1	1·6	6·4
Mohnkuchen . . .	120	52·0	76·9	2·3	2·3	27·0	6·2	31·2	1·9	4·5
Buchelkuchen . . .	100	38·1	43·3	6·5	4·6	13·2	3·6	9·7	0·6	0·8
Wallnußkuchen . .	176	55·0	46·2	14·3	—	3·1	5·6	20·2	0·6	0·7
Baumwollekuchen .	115	39·0	58·4	14·6	—	2·7	8·9	28·2	0·7	2·3
Cocosnußkuchen . .	120	45·0	55·1	22·4	1·3	2·6	1·6	14·9	2·1	1·9
Palmölkuchen . . .	100	25·9	26·1	5·0	0·2	3·1	4·5	11·0	0·5	0·8
VI. Stroh.										
Winterweizen . . .	141	3·2	46·1	6·3	0·6	2·7	1·1	2·2	1·1	31·2
Winterdinkel . . .	143	3·2	50·1	5·2	0·3	2·9	1·2	2·6	1·2	36·0
Winterroggen . . .	154	2·4	40·5	7·8	0·9	3·5	1·1	2·1	1·1	22·9
Sommerweizen . .	143	4·3	38·1	11·0	1·0	2·6	0·9	2·0	1·2	18·2
Sommerroggen . .	143	4·3	46·6	11·2	—	4·2	1·8	3·0	1·2	26·1
Gerste	140	4·8	41·3	9·4	1·7	3·2	1·1	1·9	1·5	21·5
Hafer	141	4·0	40·4	8·9	1·2	3·6	1·6	1·9	1·3	19·6
Mais	140	4·8	41·9	9·6	6·1	4·0	2·6	5·3	1·2	11·7
Buchweizen	160	13·0	51·7	24·2	1·1	9·5	1·9	6·1	2·7	2·9
Erbsen	143	10·4	44·0	10·1	1·8	16·2	3·5	3·5	2·7	3·0

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure
Ackerbohnen . . .	180	16·3	43·9	18·5	1·1	9·8	3·3	3·2	1·6	3·2
Gartenbohnen . . .	160	—	40·0	12·8	3·2	11·1	2·5	3·9	1·7	1·9
Futterwicken . . .	160	12·2	44·1	6·3	6·9	15·6	3·7	2·7	3·3	3·6
Lupinen	165	9·2	41·4	8·0	2·6	14·8	3·6	3·7	3·0	2·1
Raps	170	3·0	40·8	11·1	3·8	11·6	2·5	2·4	3·1	2·6
Mohn	160	—	48·6	18·4	0·6	14·7	3·1	1·6	2·5	5·5
VII. Spreu.										
Winterweizen . . .	138	7·2	92·5	8·5	1·7	1·8	1·2	4·0	—	75·1
Sommerweizen . .	135	7·5	121·4	4·8	1·0	4·0	1·5	3·1	0·7	105·3
Winterdinkel . . .	130	4·6	82·7	7·9	0·2	2·0	2·1	6·1	1·9	61·3
Winterroggen . . .	130	5·0	84·0	5·3	0·3	3·5	1·2	5·6	0·1	69·2
Gerstengrannen . .	140	4·8	120·0	9·4	1·2	12·7	1·6	2·4	3·7	86·6
Hafer	143	6·4	71·2	9·6	2·9	4·0	1·5	1·3	3·5	50·4
Maiskolbenmark . .	115	2·3	4·6	2·4	0·1	0·2	0·2	0·2	0·1	1·3
Ackerbohnen	150	9·5	54·5	35·3	1·3	6·8	5·9	2·7	1·2	0·3
Lupinen	150	7·8	18·1	8·7	0·7	3·6	1·5	1·1	0·8	0·9
Rapsschoten . . .	131	8·5	73·2	11·8	4·4	36·3	4·2	3·4	7·3	1·0
Leinsamenkapseln .	120	—	54·7	15·4	3·0	15·4	3·3	4·5	3·4	5·0
VIII. Allerlei Handelspflanzen.										
Leinstengel	140	—	30·4	9·4	2·5	6·8	2·0	4·0	2·0	1·7
» geröstet .	100	—	7·0	0·3	0·2	3·6	0·2	0·8	0·2	1·3
Flachsfaser	100	—	6·8	0·3	0·3	3·6	0·3	0·7	0·3	0·8
Hanfstengel	150	—	33·2	4·6	0·7	20·3	2·4	2·3	0·7	3·5
Hopfen, ganze Pflanzen	140	—	81·4	20·1	2·8	18·1	6·4	7·5	3·7	19·4
» Zapfen . .	120	—	66·8	23·0	1·4	11·1	3·7	11·2	2·4	11·1
» Stengel .	160	—	40·7	11·4	1·7	12·6	2·7	4·4	1·3	3·4
Tabakblätter . . .	180	—	151·0	30·3	5·1	62·8	17·7	4·8	5·8	13·5
Wein und Most . .	866	—	2·1	1·3	—	0·1	0·1	0·4	0·1	—
Weintrester . . .	650	—	13·9	6·1	0·2	2·9	0·7	2·5	0·6	0·2
Rebholz und Reiser	550	—	13·0	4·0	1·4	4·5	0·7	1·6	0·3	0·2
Maulbeerblätter . .	850	—	16·3	3·9	0·2	5·4	1·0	1·3	0·3	4·1
IX. Allerlei Streumaterialien.										
Rohrschilf	180	—	36·7	6·8	0·2	3·3	1·1	2·3	0·6	20·0
Riedgräser	140	—	61·2	17·7	4·9	4·2	2·9	4·6	2·3	20·3

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure
Binsen	140	—	48·1	19·0	3·1	3 6	3·1	4·3	1·3	6·8
Buchenblätter (Aug.)	560	—	19·0	3·7	0·4	6·4	1·4	1·8	0·4	3·8
» im Herbst	150	8·0	58·5	2·3	0·4	26·4	3·5	2·4	2·1	19·7
Eichenblätter (Aug.)	550	—	15·8	5·4	—	4·1	2·1	1·9	0 4	0·7
» im Herbst	150	8·0	41·7	1·4	0·3	20·3	1·7	3·5	1·8	12·9
Kiefernadeln . .	475	5·0	18·4	1·0	0·3	6·1	1·1	1·0	0·4	6·3
Fichtennadeln . . .	450	—	32·0	0·6	0·1	4·3	0·5	1·4	0·6	22·6
Moos	250	—	19·2	2·6	1·6	2·2	1·1	0·9	1·0	5·5
Farrenkraut	250	—	50·7	18·0	2·1	6·2	3·5	4·2	1·8	10·3
Haidekraut	200	10·0	16·6	2·1	1·1	3·6	1·6	1·1	0·7	4·9
Besenpfriemen . . .	250	—	13·6	4·8	0·3	2·2	1·6	1·1	0·4	1·3
Seegras	150	14·0	22·3	15·9	28·1	16·7	10·0	3·8	86·3	2·5
X. Körner u. Samen.										
Winterweizen . . .	143	20·4	16·9	5·3	0·4	0·6	2·0	7·9	0·1	0·4
Sommerweizen . .	143	20 5	18·3	5·5	0·4	0·5	2·2	8·9	0·3	0·3
Spell ohne Hülsen .	143	22·0	14·2	5·1	0·5	0·4	1·7	6·0	—	0·2
Dinkel mit Spelzen	148	16·0	36·6	5·7	0·4	1·0	2·4	7·6	1·1	17·1
Winterroggen . . .	145	17·6	17·9	5 6	0·3	0·5	2·1	8·4	0·2	0·4
Wintergerste . . .	145	16·0	17 0	2·6	0·7	0·2	2·1	5·6	0·5	4·9
Sommergerste . . .	145	15·2	22·2	4·5	0·6	0·6	1·9	7·7	0·4	6·1
Hafer	140	19·2	27 0	4·4	0·6	1·0	1·9	6·2	0·4	12·0
Hirse	136	24·0	29·8	3·4	0·4	0·2	2·9	5·9	0·1	15·8
Mais	136	16·0	13·0	3·7	0·2	0·3	2·0	5·9	0·2	0·2
Sorgho	140	—	16·0	3·3	0·5	0·2	2·4	8·1	—	1·2
Buchweizen	141	14·4	—	2·7	0·7	0·5	1·5	5·7	0·2	0·1
Erbsen	138	35·8	14·4	9·8	0·2	1·2	1·9	8·6	0·8	0·3
Ackerbohnen . . .	141	40·8	35·8	13·1	0·4	1·5	2·2	11·9	0·8	0·2
Gartenbohnen . . .	150	39·0	40 8	12·0	0·4	1·8	2·0	9·7	1·1	0·2
Wicken	136	44·0	39·0	18·1	2·1	2·1	2·4	10·0	1·0	0·2
Lupinen	138	55·2	44·0	10·3	0·2	3·0	4·0	14·3	1·5	0·2
Rothklee	150	30·5	58·2	13·5	0·4	2·5	4·9	14·5	0 9	0·5
Weißklee	150	—	38·8	12·3	0·2	2·5	3·9	11·6	1·6	0·8
Esparsette	160	—	38·4	11·0	1·1	12·3	2·6	9·2	1·2	0·3
Futterrunkel . . .	140	—	48·8	9·1	8·5	7·6	8·6	7·6	2·1	1·1
Zuckerrübe	146	—	45·3	11·1	4·2	10·2	7·3	7·5	2·0	0·8
Mohn	120	—	74·8	14·3	3·5	29·1	5·0	11·8	4·2	4·0
Cichorie	130	—	54·6	6·5	4·6	17·3	5·9	16·5	3·4	0·6
Turnips	125	—	37·6	7·6	0·4	6 1	3·1	14·0	2·5	0·2

Bezeichnung der Stoffe	Wasser	Stickstoff	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure
Raps	120	31·0	39·1	9·6	0·6	5·5	4·6	16·5	0·9	0·5
Sommerrübsen . .	120	—	34·9	7·7	—	5·2	4·7	14·9	2·3	—
Senf	130	—	36·5	5·9	2·0	7·0	3·7	14·6	1·8	0·9
Mohn	125	28·0	52·9	7·2	0·8	18·7	5·0	16·6	1·0	1·7
Lein	118	32·0	132·6	10·0	0·7	2·6	4·7	13·5	0·8	0·4
Hanf	122	26·2	45·3	9·4	0·4	10·9	2·6	16·9	0·1	5·5
Traubenkerne . . .	110	—	25·0	7·2	—	8·4	2·1	6·0	0·6	0·3
Roßkastanien, frisch	492	—	12·0	7·1	—	1·4	0·1	2·7	0·3	0·3
Eicheln, frisch . . .	560	—	9·6	6·2	0·1	0·7	0·5	1·4	0·4	0·1
XI. Allerlei thierische Producte.										
Kuhmilch	874	4·8	6·2	1·5	0 6	1·3	0·2	1·7	—	—
Schafmilch	860	5·5	8·4	1·8	0·3	2·5	0 1	3·0	0·1	0·2
Käse	450	45·3	67·4	2·5	26·6	6·9	0·2	11·5	—	—
Ochsenblut	790	32·0	7·5	0·6	3·4	0·1	0 1	0·4	0·2	0·1
Kalbsblut	800	29·0	7·1	0·8	2·9	0·1	0·1	0·6	0·1	—
Schafblut	790	32·0	7·5	0·5	3·3	0·1	0·1	0·4	0·1	—
Schweineblut . . .	800	29·0	7·1	1·5	2·2	0·1	0·1	0·9	0·1	—
Ochsenfleisch . . .	770	36·0	12·6	5·2	—	0·2	0·4	4·3	0·4	0·3
Kalbfleisch	780	34·9	12·0	4·1	1·0	0·2	0·2	5·8	—	0·1
Schweinefleisch . .	740	34·7	10·4	3·9	0·5	0·8	0·5	4·6	—	–
Lebender Ochs . .	597	26·6	46·6	1·7	1·4	20·8	0·6	18·6	—	0·1
Lebendes Kalb . .	662	25·0	38·0	2·4	0·6	16·3	0 5	13·8	—	0·1
» Schaf . .	591	22·5	31·7	1·5	1·4	13·2	0·4	12·3	—	0·2
» Schwein .	528	20·0	21·6	1·8	0 2	9·2	0·4	8·8	—	—
Eier	670	21·8	61·8	1·8	1·4	54·0	1·0	3·7	0·1	0·1
Wolle, gewaschen .	120	91·4	9·7	1·8	0·3	2·4	0·6	0·3	—	2·5
» ungewaschen .	180	54·0	98·8	74·6	1·9	4·2	1·6	1·1	4·0	3·0

Mittlere Zusammensetzung der wichtigeren Düngemittel.

Bezeichnung des Düngemittels	Wasser	Organ. Substanz	Asche	Stickstoff	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure u. Sand	Chlor u. Humin
I. Thierische Auswürfe (in 1000 Theilen des Düngers).												
Frischer Koth:												
Pferd . . .	757	211	31·6	4·4	3·5	0·6	1·5	1·2	3·5	0·6	19·6	0·2
Rindvieh . .	838	145	17·2	2·9	1·0	0·2	3·4	1·3	1·7	0·4	7·2	0·2
Schaf . . .	655	314	31·1	5·5	1·5	1·0	4·6	1·5	3·1	1·4	17·5	0·3
Schwein . .	820	150	30·0	6·0	2·6	2·5	0·9	1·0	4·1	0·4	15·0	0·3
Frischer Urin:												
Pferd . . .	901	71	28·0	15·5	15·0	2·5	4·5	2·4	—	0·6	0·8	1·5
Rindvieh . .	938	35	27·4	5·8	14·9	6·4	0·1	0·4	—	1·3	0·3	3·8
Schaf . . .	872	83	45·2	19·5	22·6	5·4	1·6	3·4	0·1	3·0	0·1	6·5
Schwein . .	967	28	15·0	4·3	8·3	2·1	—	0·8	0·7	0·8	—	2·3
Frischer Mist m. Streu:												
Pferd . . .	713	254	32·6	5·8	5·3	1·0	2·1	1·4	2·8	0·7	17·7	0·4
Rindvieh . .	775	203	21·8	3·4	4·0	1·4	3·1	1·1	1·6	0·6	8·5	1·0
Schaf . . .	646	318	35·6	8·3	6·7	2·2	3·3	1·8	2·3	1·5	14·7	1·7
Schwein . .	724	250	25·6	4·5	6·0	2·0	0·8	0·9	1·9	0·8	10·8	1·7
Gewöhnl. Stallmist:												
Frisch . . .	710	246	44·1	4·5	5·2	1·5	5·7	1·4	2·1	1·2	12·5	1·5
Mäßig verrottet . . .	750	192	58·0	5·0	6·3	1·9	7·0	1·8	2·6	1·6	16·8	1·9
Stark verrottet . . .	790	145	65·0	5·8	5·0	1·3	8·8	1·8	3·0	1·3	17·0	1·6
Mistjauche . .	982	7	10·7	1·5	4·9	1·0	0·3	0·4	0·1	0·7	0·2	1·2
Menschl. Fäces, frisch . . .	772	198	29·9	1·0	2·5	1·6	6·2	3·6	10·9	0·8	1·9	0·4
Menschl. Urin, frisch . . .	963	24	13·5	6·0	2·0	4·6	0·2	0·2	1·7	0·4	—	5·0
Gemenge beider, frisch . . .	933	51	16·0	7·0	2·1	3·8	0·9	0·6	2·6	0·5	0·2	4·0
Abtritt, meist flüssig . . .	955	30	15·0	3·5	2·0	4·0	1·0	0·6	2·8	0·4	0·2	4·3

Bezeichnung des Düngemittels	Wasser	Organ. Substanz	Asche	Stickstoff	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure u. Sand	Chlor u. Humin
Frischer Mist v.												
Tauben . .	519	308	173	17·6	10·0	0·7	16·0	5·0	17·8	3·3	20·2	—
Hühnern . .	560	255	185	16·3	8·5	1·0	24·0	7·4	15·4	4·5	35·2	—
Enten . . .	566	262	173	10·0	6·2	0·5	17·0	3·5	14·0	3·5	28·0	—
Gänsen . .	771	134	95	5·5	9·5	1·3	8·4	2·0	5·4	1·4	14·0	—
II. Allerlei conc. Düngemittel (in 100 Theilen des Düngemittels).												
Peru-Guano .	14·8	51·4	33·8	13·0	2·3	1·4	11·0	1·2	13·0	1·0	1·7	1·3
Norweg. Fischguano . . .	12·6	53·4	34·0	9·0	0·3	0·9	15·4	0·6	13·5	0·3	1·6	1·1
Ostpreuß. Fischguano . . .	12·0	57·9	30·1	7·1	0·2	0·6	12·5	0·5	10·1	0·4	5·0	0·8
Granatguano .	17·2	49·0	33·8	8·2	1·8	1·6	11·3	0·6	3·0	0·4	10·7	1·0
Menschl. Fäces nach Müller-Schür behandelt	24·0	27·0	49·0	2·0	0·9	1·0	18·6	0·5	2·1	1·0	5·4	1·5
Pulver gefallener Thiere .	5·7	56·9	37·4	6·5	0·3	0·8	18·2	0·4	13·9	1·0	1·7	0·2
Flechsenmehl .	27·8	56·6	15·6	9·7	—	—	7·0	0·3	6·3	0·1	1·1	—
Getrockn. Blut	14·0	79·0	7·0	11·7	0·7	0·6	0·7	0·1	1·0	0·4	2·1	0·4
Hornmehl und Spodium .	8·5	68·5	25·0	10·2	—	—	6·6	0·3	5·5	0·9	11·0	—
Knochenmehl .	6·0	33·3	60·7	3·8	0·2	0·3	31·3	1·0	23·2	0·1	3·5	0·3
» aus festen Knochentheilen .	5·0	31·5	63·5	3·5	0·1	0·2	33·0	1·0	25·2	0·1	3·0	0·2
Knochenmehl aus lockeren Knochentheilen .	7·0	37·3	55·7	4·0	0·2	0·3	29·0	1·0	20·0	0·1	3·5	0·2
Knochenkohle, rein	6·0	10·0	84·0	1·0	0·1	0·3	43·0	1·1	32·0	0·4	5·0	—
Knochenkohle, gebraucht . .	10·0	6·0	84·0	0·5	0·1	0·2	37·0	1·1	26·0	0·4	15·0	—
Knochenasche .	6·0	3·0	91·0	—	0·3	0·6	46·0	1·2	35·4	0·4	6·5	—
Baker-Guano .	10·0	9·2	81·0	0·5	0·2	1·2	41·5	1·5	34·8	1·5	0·8	0·3

Bezeichnung des Düngemittels	Wasser	Organ. Substanz	Asche	Stickstoff	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure u. Sand	Chlor u. Humin
Jarvis-Guano	11·8	8·2	80·0	0·4	0·4	0·3	39·1	0·5	20·6	18·5	0 5	0·2
Estremadura-Apatit . . .	0·6	—	—	—	0·7	0·3	48·1	0·1	37 6	0·2	9·0	1·5
Sombrero-Phosphat .	8·5	—	91·5	0·1	—	0 8	43·5	0·6	35·0	0·5	1·0	0·6
Navassa-Phosphat	2·6	5·4	92·0	0·1	—	—	37·5	0·6	33·2	0·5	5·0	0·1
Nassauer Phosphorit, reich	2·6	—	97·4	—	0·8	0·4	45·1	0·2	33·0	0·3	5·5	3·1
Nassauer Phosphorit, mittel	6·5	—	97·5	—	0·7	0·4	40·1	0·2	24·0	—	20·8	1·5
Westphäl. Phosphorit . . .	6 5	1·6	91·8	—	—	—	21·8	0·9	19·7	1·0	22·0	1·6
Hannoverscher Phosphorit .	20·0	3·5	94·5	—	—	—	37·2	0·2	29·2	0·5	3·3	1·5
Basisch phosphors. Kalk .	40·0	—	60·0	—	—	—	28·5	0·5	22·2	0·7	3·0	4·3
Basisch phosphorsaurer Kalk der Leimfabriken . .	35·0	16·0	49·0	1·5	0·1	0·2	22·0	1·0	15·0	1·2	5 3	3·5
Coprolithen .	—	—	95·7	—	1·0	0·5	45·4	1·0	26·4	0·8	7·5	0·1
Schwefels. Ammoniak . .	4·3	—	—	20·0	—	—	0·5	—	—	58·0	3·0	1·4
Chilisalpeter .	4·0	—	—	15·5	—	35·0	0·2	—	—	0 7	1·5	1·7
Wollstaub und Abfälle . .	2·6	56·0	34·0	5·2	0·3	0·1	1·4	0·3	1·3	0·5	29·0	0 2
Leimkuchen . .	10·0	47·0	46·5	3·1	—	—	20·5	2·4	3·0	—	8·0	—
Thranabfälle .	6·5	68·4	8·6	5·7	—	—	3·0	0·2	2·3	—	3·0	—
Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation	2·3	11·0	89·0	1·0	11·5	0·5	18·1	1·2	5·6	4·0	22·0	1·0
Viehsalz . . .	5·0	—	95·0	—	—	44·3	1·2	0·2	—	1·4	2·0	48·2
Gyps	20·0	—	80·8	—	—	—	31·0	0·1	—	44·0	4·0	—
Sodagyps . .	9·0	4·0	87·0	—	—	2·2	34·5	—	0·1	41·3	4·0	—
Gaskalk . . .	7·0	1·3	91·7	0·4	0·2	—	64·5	1·5	—	12·5	3·0	—
Scheideschlamm der Zuckerfabrikation .	34·5	24·5	41·0	1·2	1·2	0·6	20·7	0·3	1·5	0·3	9·1	0·1

Bezeichnung des Düngemittels	Wasser	Organ. Substanz	Asche	Stickstoff	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure u. Sand	Chlor u. Humin
Rübenschlempekohle . . .	17·7	9·2	73·1	—	38·0	4·0	2·1	0·4	0·3	1·3	6·7	4·5
Ausgelaugte Holzasche . .	20·0	5·0	75·0	—	2·5	1·3	24·5	2·5	6·0	0·3	20·0	—
Holzruß . . .	5·0	71·8	23·2	1·3	2·4	0·5	10·0	1·5	0·4	0·3	4·0	—
Steinkohlenruß	5·0	70·2	24·8	2·5	0·1	—	4·0	1·5	—	1·7	16·0	—
Asche von Laubholz	5·0	5·0	90·0	—	10·0	2·5	30·0	5·0	6·5	1·6	18·0	0·3
Asche von Nadelholz . . .	5·0	5·0	90·0	—	6·0	2·0	35·0	6·0	4 5	1·6	18·0	0·3
Torfasche . .	5·0	—	95·0	—	1·5	0·8	?	1·5	0·6	1·3	?	0·2
Braunkohlenasche . . .	5·0	—	95·0	—	0·5	0·4	?	3·2	0·2	8·5	?	—
Steinkohlenasche .	5·0	5·0	90·0	—	0·1	0·1	?	3·0	0·1	5·0	?	—
III. Superphosphate.												
Peru-Guano .	16·0	41·9	42·1	10·5	2·0	1·2	9·5	1·0	10·5	15·0	1·5	1·1
Baker-Guano .	15·0	6·2	78·8	3·0	0·1	0·8	25·9	0·9	21·8	28·5	0·9	0·2
Estremadura-Apatit . . .	15·0	—	85·0	—	0·4	0·2	28·2	0·1	22·1	28·5	5·3	0·9
Sombrero-Phosphat .	15·0	2·5	85·0	—	—	0·5	26·4	0·4	20·2	25·5	0·6	0·4
Navassa-Phosphat	15·0	—	82·5	—	—	?	17·0	0·3	15·4	29·5	2·3	?
Nassauer Phosphorit, reich	15·0	—	85·0	—	0·5	0·2	26·5	0·1	19·4	29·5	3·2	1·8
Nassauer Phosphorit, mittel	12·0	—	88·0	—	0 3	0·1	24·2	0·1	16·6	19·5	13·5	1·3
Knochenkohle .	15·0	8·0	77·0	0·3	—	0·1	25·0	0·7	16·2	21·0	9·3	—
Knochenmehl .	13·0	23·8	63·2	2·6	0·1	0·2	22·4	0·7	16·6	19·5	2·5	0·2
Phosphor-Guano .	15·5	13·0	80·3	3·3	0·3	0·4	24·0	—	20·5	27·8	3·0	0·9

Bezeichnung des Düngemittels	Kali garantirt	Schwefels. Kali	Chlorkalium	Schwefels. Magnesia	Chlornatron
	Prozente				
IV. Staßfurter Kali- und Magnesiasalze.					
Rohes schwefels. Kali . . .	10—12	18—25	—	15—25	35—55
Concentrirtes Kalisalz . .	25—26	22—26	19—22	15—20	20—35
Dreifach conc. Kalisalz . .	30—34	—	48—55	5—10	30—50
Vierfach » » . .	38-42	—	60—67	—	30—40
Fünffach » » . .	50—55	—	80—85	—	10—20
Einstreusalz	6—7	10—12	—	15—20	60—70
Präparirtes Viehsalz . . .	5—6	8—10	—	8—10	75—80
Schwefels. Kali I	49—51	90—95	—	—	1—4
» » II	38—44	70—75	—	5—10	2—8
» » III	30—33	55—60	—	?	?
Rohe schwefels. Kali-Magnesia	16—19	30—35	—	25—30	25—40
Schwefels. Kali-Magnesia .	28—30	52—57	—	32—39	2—6
Rohe schwefels. Magnesia .	0·6	—	0·10	45—50	15—20
» » » .	—	—	—	70—80	5—6
Kalihältige schwefels. Kalk-Magnesia	4·5	6·8	—	35—45	—

Sach-Register.

William [illegible], Esq
c/o Montreal [illegible]
Montreal
Canada